

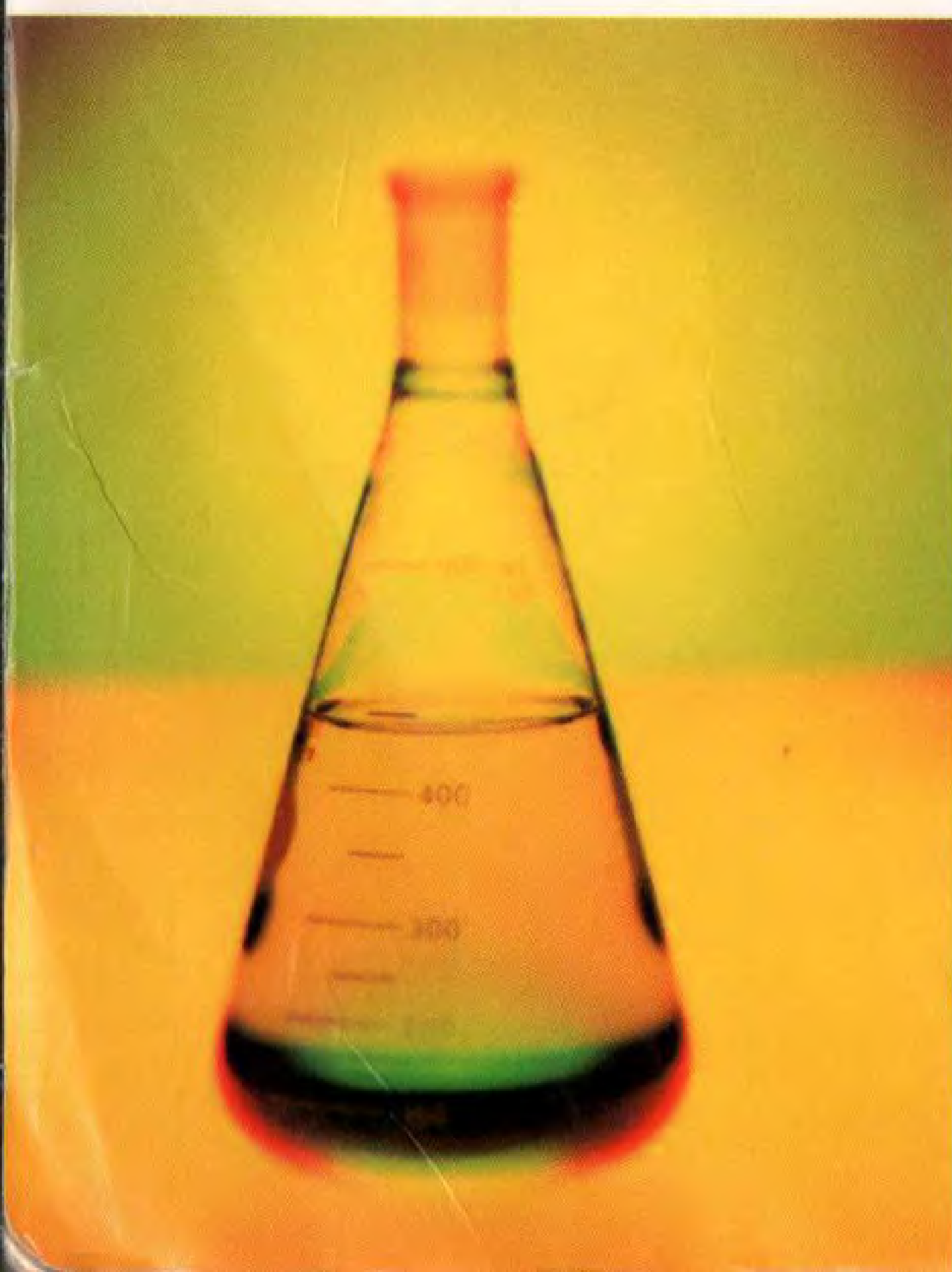
مبادئ الكيمياء العامة

(نظري - مسائل محلولة)

تـــأليف

د. محي الدين البكوش — د. نـــوري بسيبســـو

د. ياســـر حوريـــة — د. نبيل شيخ قروش







Elga Scientific Publications Ltd.

شركة الجا للنشر العلمي

مقدمة الطبعة الأولى

الكلمة أصل المعرفة ، والكلمة المطبوعة من أهم وسائل الثقافة والاعـــلام ، إذ حملت إلينا حضارات الأمم الغابرة لتتولى الأجيال المتعاقبة بناء حضارتها وإضـاءة الطريق بنور العلم والمعرفة .

إن تاريخ العلوم يؤكد أن الحضارة الحديثة تدين بازدهارها أساساً الى الحضـارة العربية الاسلامية بما نقلت عنها من أصول العلم وفروعه ، والأمة العربية تواجــه اليوم تحدياً صعباً في استعادة مركزها الحضاري وعليها أن تبرهن أنها قادرة علـى تطويع لغتها لتواكب مسيرة التطور العلمي والاكتشافات الحديثة .

تفتقر المكتبـــــة العربية كثيراً الى الكتب والمراجع العلمية في مختلف فـروع العلم النظرية والتطبيقية والتقنية ، كما أن الدراسة في جامعاتنا العربيـــة مــازالت بأمس الحاجة الى وجود العديد منها مكتوبة بلغتنا الأم .

إن العمل على سد هذا النقص يسهم الى حد كبير في إعداد الأجيال التي نريدهـا أن تبني صرح النهضة والحضارة الحديثة على أسس وطيدة من العلــم والمعرفـة تطور علم الكيمياء في أيامنا هذه تطوراً كبيراً ، وشهد نجاحات باهرة تجلـت فـي معرفة دقائق المادة وفهمها بعمق وشمول ، إذ تمكن العلمـــاء والبــاحثون تطويـر المواد القائمة وتصنيع مواد جديدة باتت تشكل جزءاً كبيراً من حياتنا .

لقد أحسسنا بحاجة طلاب السنوات الجامعية الأولى الى معين ينهلون منه فكـان هذا الكتاب التطبيقي الذي سيجد فيه القارئ مايساعده على فهم النظريات بـالتطبيق العملي وسيجـــــد فيـــه مايحتاجه أو مايود الاستزادة منه .

تضمن الكتاب ملخصاً مفيداً ومختصراً لكل موضوع من الموضوعـــات التــي تناولها وركزنا فيه على الأفكار الرئيســـة التي تفيد الطالب في حل المســـائل دون الدخول في اشتقاق القوانين أو برهانها ، وتضمن نماذج عديدة ومختلفـــة لمســائل محلولة بطريقة سهلة ومفهومة بالإضافة الى مسائل غير محلولة مع أجوبتها ليتمكن الطالب من اختبار مقدرته على حل التمارين ، ولقد استخدمنا المصطلحات العربيـة

السائدة و المعتمــدة وحاولنا جهدنا أن نكتب بلغة عربية سليمة وسهلة الفــهم علـى طلابنـا في أرجاء الوطن العربي كافة ، سائلين المولى تعالى أن ينفعهم وإيانا بمـا قدمنا .

نرجو أخيراً أن نكون قد وفقنا في هذا الجهد الخيّر آملين أن يزودنا أساتذة هـذا العلم وطلابه بما قد يرونه فيه من ملاحظ ، فلعلنا نسهم معـاً في إغناء المكتبـة العربية .

المؤلفون

مقدمة الطبعة الثانية

اللغة هي وسيلة التخاطب والتعامل والتفاهم والتواصل بين البشر وباختصار هي الحياة ، والأمة التي تهمل لغتها (ناهيك عمن يحتقرها ولا يجلها) تقتل نفسها بأيديها والشعوب التي تهمل لغتها تفقد تدريجياً هويتها القومية فهي تزيد من تماسك شعوب الأمة التي تتخاطب بها ونحن في أشد الحاجة إلى كل ما يقربنا إلى هذه الوحدة .

إن التقدم العلمي الذي عم العالم والآن يعود فضله بالدرجة الأولى إلى ما خلفه العرب والمسلمون أيام مجد دولتهم وترجمة الغرب عن العربية لمؤلفات ابن سينا وابن خلدون في العلوم العلمية والطبية و الاجتماعية والذي لا ينكر الغرب حتى الآن . وهذا شاهد حي على أن اللغة العربية كانت ولازالت أداة طيعة للعلوم في تدريسها وتأليفها ونشرها وأنها قادرة على التعبير عن متطلبات العصر وما يستجد منه من علوم وفنون وكيف لا وقد وسعت كتاب الله (قل لو كان البحر مداداً لكلمات ربي لنفذ البحر قبل أن تنفذ كلمات ربي ولو جئنا بمثله مدداً) صدق الله العظيم . وان أول آية نزلت على رسوله (اقرأ باسم ربك الذي خلق) وأن القرآن كان ولا يزال آية خالدة في التعبير تظهر عظمته وأسراره قرناً بعد قرن .

ولكن ما أصاب أمتنا من تخلف وقهر على يد الاستعمار في صوره المتتالية عاق هذه اللغة عن النمو والتطور ومما زاد الطين بلَّه أن ثُلَّه من مواطني هذه الأمة (محسوبون عليها) تأثروا بحملات المستعمر الظالمة وشككوا في مقدرة اللغة العربية على استيعاب العلوم الحديثة وهذا هو الخطر العظيم (نسوا الله فأنساهم أنفسهم) ونسوا أو تناسوا أن أمماً عظيمة كالصين واليابان والهند وصلوا إلى تطور مذهل يدرسون أبناءهم بلغتهم وحتى الاتحاد الأوروبي بأجناسه ولغاته المختلفة وبعد أن اتحدوا في كل شئ تقريباً يدرسون لأبنائهم كل بلغته وحتى إسرائيل بعد أن جمعت شتات شعوبها (بدون وجه حق) كلٌ بلغته وتراثه المختلف جهزت شعبها بلغة واحدة هي العبرية وأصبحت لغة تخاطب وتدرس بها (كل يهود العالم لا يزيد عن 20 مليونا) فهل نحن أقل شأنا من كل هؤلاء (اللهم إلا ضعفا في

النفوس ومرضا في القلوب) . ولاشك إن استخدام اللغة العربية في التدريس يُمَكِّـن الطالب العربي من الاستيعاب مع الاهتمام باللغات الأجنبية في كل مراحل التعليم لتكون وسيلة الاطلاع والانفتاح على العالم .

وبالرغم من أن حركة التعريب مازالت متباطئة وزاد تباطؤها مـــاذأبت عليـه مجامع اللغة العربية من ترجمة مصطلحات علمية بطريقة منفرة مضحكـــة زادت من ضحكات واستهزاء المنفِّرين والمشككين ولا ندري هل كان عن قصد أو بغـير قصد الإصرار على هذه الترجمة المضحكة المبكية والبعيدة عن الواقــع فلمــاذا لا تترك هذه المصطلحات كما هي على الأقل في الوقت الحاضر .

وهذا ما اتبعناه في هذا الكتاب فقد ترجمنا المصطلحات بما هو متعارف عليه ما أمكننا ذلك ووضعنا المصطلح الأجنبي بين قوســين لســهولة المرجعيــة وأبقينــا المعادلات باللغة الإنجليزية كخطوة يتبعها خطوات على نفس الطريق إن شـــاء الله ونستطيع القول إن تباشير نجاح حركة التعريب بدأت تظهر وأن السنوات الأولــى الجامعية والمعاهد العليا في الوطن العربي تدرس باللغة العربية .

وبدأت تظهر مؤلفات وأبحاث في كل نواحي العلوم باللغة العربيــة واعـترف المجتمع الدولي باللغة العربية كلغة عمل وتخاطب فـــي منظمــة الأمـم المتحـدة ومؤسساتها المختلفة .

ونظراً لما لقيه هذا الكتاب من إقبال منقطع النظير من قبل طلابنا فقد تم تنقيــح الطبعة الأولى وإضافة أبواب جديدة ليكون شاملاً للمواضيع التي تدرس بالســنوات الجامعية الأولى وتم الاستفادة من ملاحظات وأراء الأخوة الزملاء والطلاب بمـــا يخدم المصلحة العامة . ونرجو من الجميع المساهمة في إبداء كل ما يرونه مناسـباً وذلك للأخذ به في طبعات قادمة ونرجو من الله التوفيق والنجاح .

وقل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون

صدق الله العظيم

المؤلفون
طرابلس 2003/12/20

المحتويات

تابع المحتويات :

تابع المحتويات :

تابع المحتويات :

تابع المحتويات :

تابع المحتويات :

تابع المحتويات :

تابع المحتويات :

تابع المحتويات :

الباب الأول

مفاهيم أساسية

1- الوحدات (The Units) :

1-1- الملامح الاختيارية لوحدات القياس: وحـدات القيـاس هـي وحـدات اختيارية، حيث أن كـل وحـدة من وحدات القياس: الطول، الكتلة، الحجم، درجـة الحرارة، الطاقة، هي وحدات اختيارية بدأت بشخص أو مجموعة أشخاص حيـث استبدل هؤلاء الأشخاص طول الشبر وقدم الإنسان وذراعه للقياس بوحدات أخـرى واتفقوا عليها وأعلنوا هذه الوحدات لهذه الكميـات الطبيعية داخـل مجتمعاتـهم وأصبحت تمثل جزءاً من تراثهم بل ومن قوميتهم واستمر هذا الحال داخـل كـل دولة حتى حدث عاملان مُهمّان هما:

آ) الثورة الصناعية .

ب) نبذ الدول للحروب بينها وتكوين تجمعات اقتصادية وسياسية .

إن توحيد وحدات القياس تسهيلاً للتعامل معها كـان ضروريـاً، وقـد سـميت هـذه الوحـدات المتفـق عليها دوليـاً بوحدات النظام الدولـي (SI Units) (International system of Units) ورمزها SI، وهكذا استبدلت وحدات الأطـوال (الميـل، اليـاردة القـدم،البوصـة) بـالوحدات الدوليـة (الكيلومـتر، المـتر، السنتيمتر،المليمتر والكتلة إلى الكيلوجرام و الحجوم إلى اللتر والمتر المكعب).

تدعى وحـدات النظـام الدوليSI (أيضاً بوحـدات النظام المكثـي أي ذات الـ م.كغ. ثانيه m . kg . s) أي هي تلك التي تستخدم المتر وحدة للطول والكلـغ وحدة للكتلة والثانية وحدة للزمن.

وهناك وحدة مشتقة منها وتدعى بالسغثية (c . g . s) أي أن الطـول يقـاس بالسنتيمتر والكتلة بالجرام والزمن بالثانية . هذا وتشتق وحدات أخرى من الوحـدة

الأساسية في النظام الدولي، فالقوة تقاس بالنيوتن = (N) $(N = kg.m/s^2)$ والضغط بالباسكال (Pa)، والطاقة بالجول (J).

أما في النظام السغثي (c.g.s) فتقاس القوة بـــالداين dyn $(\frac{g.cm}{s^2})$ والضغـــط بالوحدة $(\frac{dyn}{cm^2} = g/cm.s^2)$ والطاقة بالارج (erg) $(1\,erg = g.cm^2/s^2$ الخ.

كما توجد وحـــدات أخرى شـــائعة الاســـتعمال للضغـــط مثـــل الجـــو (atm) والبار bar $(1\ bar = 1.013\ atm)$ الخ ... وعلى الطالب تعلّم كيفية التحويـــل مـــن وحدة لأخرى وإتقان ذلك لكثرة ما يستخدمه المهندس من وحدات في القياس .

يوضح الجدول (1-1) وحدات القياس الأساسية في النظام الدولي SI .

كما يوضح الجدول (1-2) مضاعفات هذه الوحدات وأجزاءها، أما الجـــدول (1-3) فيوضح بعض معاملات التحويل المفيدة.

1-2- الطول :(Length) حدد النظام الدولي المتر وحدة للطول والجـــــدول (1-3) يوضح معاملات التحويل ومن هذه الوحــــــدة تشـــتق وحـــدة المســـاحة والحجـــم، ومازالـــــت بعض البلدان تستـــــخدم وحدات الطول المعروفة البوصـــــة (in) والياردة (yd)، والميل (mile) .

الجدول :(1-1) وحدات القياس الأساسية في النظام الدولي SI .

Quantity الكمية	Unit الوحدة	Symbol الرمز
Length	Meter	M
Mass	Kilogram	Kg
Time	Second	S
Electric current	Ampere	A
Temperature	Kelvin	K
Amount of substance	Mole	Mol
Luminous intensity	Candela	Cd

الجدول:(1-2) مضاعفات وحدات القياس وأجزاؤها في النظام الدولي SI

الجدول:(1-2) مضاعفات وحدات القياس وأجزاؤها في النظام الدولي SI

Prefix	Pronunciation	Symbol	Multiplication Factor
exa	Texaco	E	$1,000,000,000,000,000,000 = 10^{18}$
peta	Petal	P	$1,000,000,000,000,000 = 10^{15}$
tera	terrace	T	$1,000,000,000,000 = 10^{12}$
giga	jig-a(a as in above)	G	$1,000,000,000 = 10^{9}$
mega	megaphone	M	$1,000,000 = 10^{6}$
kilo	kill-o(o as in over)	K	$1000 = 10^{3}$
hecto		H	$100 = 10^{2}$
deka	deck-to (as in above)	Da	$10 = 10^{1}$
deci	decimal	D	$0.1 = 10^{-1}$
centi	centigrade	C	$0.01 = 10^{-2}$
milli	militant	M	$0.001 = 10^{-3}$
micro	microphone	μ	$0.000\,001 = 10^{-6}$
nano	nan-oh(a as in nanny goat)	N	$0.000\,000\,001 = 10^{-9}$
pico	peek-oh	P	$0.000\,000\,000\,001 = 10^{-12}$
femto	fem-toe(fem as in feminine)	F	$0.000\,000\,000\,000\,001 = 10^{-15}$
atto	atomize	A	$0.000\,000\,000\,000\,000\,001 = 10^{-18}$

الجدول:(1-3)بعض معاملات التحويل المفيدة في وحدات القياس المختلفة .

Table A.6 Equivalents (conversion factors)	
1 m = 39.370 in .	1 kg = 2.2046 lb
1 in. = 2.54 cm (exact)	1 lb = 453.59 g
1 angstrom (Å) = 1x 10^{-10}m (exact)	1 oz = 28.350 g
1 km = 0.62137 mi	1 atm =1.01325 x 10^{5} Pa (exact)
1 m^3= 1,000 L (exact)	1atm = 760 mm Hg (exact)
1 m^3 = 264.17 gal	1 mm Hg =133.32 Pa
1 m^3 = 35.315 ft^3	1 atm = 14.696 psi
1 dm^3 = 1 L (exact)	1 J = 10^{7} ergs (exact)
1 L = 1.0567 qt (U.S.)	1 J = 0.23901 cal
1 gal (U.S) = 3.7854 L	1 J =207777 x 10^{-7} kW . hr
1 ft^3 = 28.316 L	1 eV = 1.6022 x 10^{-19} J
1 mL= 1 cm^3 (exact)	1 eV = 3.8293 x 10^{-20} cal
1 mL = 0.061024 $in.^3$	1 cal = 4.184 J (exact)
1 $in.^3$ = 16.387 mL	1 Btu = 1054.3 J
Δ1 C = Δ 1.8 axact)	1 Btu = 251.98 cal

1-3- الحجم(Volume): الحجم هو ناتج ضرب مساحة القاعدة(m^2)×الارتفاع(m) = (m^3) حيث الحجم في النظام الدولي SI هي المتر المكعب، وأجزاؤه،ومازالت تستخدم في بعض البلدان وحدات شائعة مثل الجالون (gal)، والكوارتر (qt) والباينت pint (1qt = 2 pint)، كما ويستخدم اللتر (L) والمليلتر (ml) حيث:

$$1\ L = 1000\ ml\ ;\ 1\ L = 1\ dm^3$$

$$1\ dm^3 = (10\ cm)^3 = 1000\ cm^3 = 1000\ cc$$

والجدول (3-1) يوضح العلاقة بين نماذج الحجوم الشائعة للاستخدام .

1-4- الكتلة (mass): ورمزها M وهي كمية المادة التي يحتويها جسم ما، بينما الوزن W (الحرف الأول من كلمة Weight) هو قوة الجاذبية الواقعة على جسم ما كتلته m أي أن: $W = m.g$ حيث g هي عجلة الجاذبية الأرضية .

إن الكتلة مقدار ثابت، أما الوزن فهو متغير ويتغير من مكان لآخر (مثلاً تبلغ عجلة الجاذبية على القمر $\frac{1}{6}$ قيمتها على الأرض أي أن إنساناً كتلته 60 kg على الأرض يزن 10 kg فقط على سطح القمر)،ويفضل استخدام تعبير الكتلة لأنه أكثر ثباتاً ويجب الانتباه إلى أن معظم الكتب تتداول كلمة كتله ووزن بنفس المعنى.

في النظام الدولي تقاس الكتلة بالكيلوجرام (kg) وأجزاؤه الجرام (1 kg = 1000 gm) .

2- الكثافة (Density): تعتبر الكثافة أحد الثوابت الفيزيائية المهمة وتعرف بأنها وحدة كتلة الحجم وتساوي حاصل قسمة كتلة المادة بالجرام على حجمها بالسنتيمترات المكعبة ويرمز لها دائماً بالحرف d مع وضع رمز علوي (t) يبين درجة الحرارة التي قيست عندها الكثافة (وذلك لاعتمادها على درجة الحرارة)

$$d = \frac{M}{V} = \frac{\text{الكتله}}{\text{الحجم}} \quad .... \quad (1)$$

فمثلاً كثافة الماء عند $4^{\circ}C$ تساوي $1ton/m^3 = 1kg/L = 1gm/c.c$

ولتعيين كثافة سائل ما نستعمل المكثاف حيث يوزن المكثاف وهو فارغ = w_1 جم

تم نوزن المكثاف وهو مملوء بالسائل المراد تعيين كثافته $w_2=$ جم

∴ كتلة السائل =($w_2 - w_1$) جم .

$$\therefore \text{كثافة السائل} = \frac{(W_2 - W_1)\text{جم}}{\text{حجم المكثاف سم}^3} = \text{جم / سم}^3$$

والخاصية الأخرى والتي لها علاقة وثيقة بالكثافة هي الوزن النوعي (Specific gravity) أو الكثافة النسبية وتعرف بأنها= $\frac{\text{كتلة حجم معين من المادة}}{\text{كتلة نفس الحجم من الماء}}$

لو أخذنا الحجم المقاس =1 سم3 .

$$\therefore \text{الكثافة النسبية} = \frac{\text{كتلة 1 سم}^3 \text{ من المادة}}{\text{كتلة 1 سم}^3 \text{ من الماء}} = \frac{\text{كثافة المادة}}{\text{كثافة الماء}}$$

∴ كثافة المادة = كثافتها النسبية × كثافة الماء

ونلاحظ هنا أن الكثافة النسبية لا وحدة لها حيث أنها كتلة مقسومة على كتلة وأن قيمتها دائماً رقم (عددي) ويمكن تحويلها إلى كثافة بضربها × كثافة الماء .

وتعتمد وحدات الكثافة على وحدات قياس الكتلة والحجم وسنرى ذلك من خلال الأمثلة التي سنذكرها وفي النظام الدولي تقاس الكثافة بواحدة (kg/m^3) .

يجدر بنا أن نعرّف أيضاً، الكثافة النوعية (Specific gravity) وهي بالتعريف كثافة المادة نسبة إلى كثافة الماء وكلاهما عند نفس الدرجة من الحرارة أي:

$$sp.gr. = \frac{d_{substance}}{d_{water}} \quad \text{.....................} \quad (2) \quad (\text{لا وحدة لها})$$

أي أن الكثافة النوعية تقول لنا كم مرة تكون كثافة المادة أكبر (أو أصغر) من كثافة الماء، ويجب أن لا ننسى أن الكثافة تتعلق بدرجة الحرارة، ولذلك فقد شاع قياس كثافة معظم المواد عند الدرجة $25\ ^{o}C$ أو $20\ ^{o}C$ أو عند الدرجة (+4)

حيث **تكون كثافة الماء مساوية الواحد** وتوضع درجة الحرارة كدليل أعلى رمز الكثافة مثل: d^{25} أو d^{20} الخ ...

ومن الواضح أن الكثافة تنخفض عموماً بارتفاع درجة الحرارة (باستثناء الماء حيث تقل كثافته بتجمده ولذلك نرى الثلج يطفو على سطح الماء وليس العكس وحتى في البحار والمحيطات يتجمد السطح ويبقى الماء تحت سطح الثلج سائلاً وهذا من فضل الله وإلا انتهت حياة الأحياء المائية في البحار والمحيطات عند درجة الحرارة المنخفضة) وذلك لأن معظم المواد يزداد حجمها بارتفاع درجة الحرارة مما يجعل المقام في العلاقة (1) أكبر بارتفاع درجة الحرارة ولذلك تنخفض الكثافة .

3- درجة الحرارة (Temperature): هي مقياس لتحديد اتجاه الانتقال التلقائي للحرارة، ولقد شاعت مفاهيم تعودنا عليها مثل: ساخن، بارد، دافئ، وكلها تعابير تدل على الفرق في درجة الحرارة، وتقاس درجة الحرارة بواسطة مقياس درجة الحرارة (الترموميتر Thermometer) ونعرفه جميعاً بقدر ما شاع استخدامه، وشاع كذلك استخدام ثلاثة تدريجات لقياس الحرارة هي: التدريج المئوي ويشمل مقياس سيلزيوس Celsius scale ومقياس كلفن Kelven scale وتدريج مقياس فهرنهايت (Fahrenheit scale)، ويوضح الشكل (1) مقارنة بين التدريجات الثلاثة، أما علاقات التحويل من مقياس لآخر فهي:

$$t_k = t_C + 273.15 \quad \text{.................} \quad (3)$$

$$t_C = \frac{t_F - 32}{1.8} \quad \text{.................} \quad (4)$$

$$t_F = 1.8 t_C + 32 \quad \text{.................} \quad (5)$$

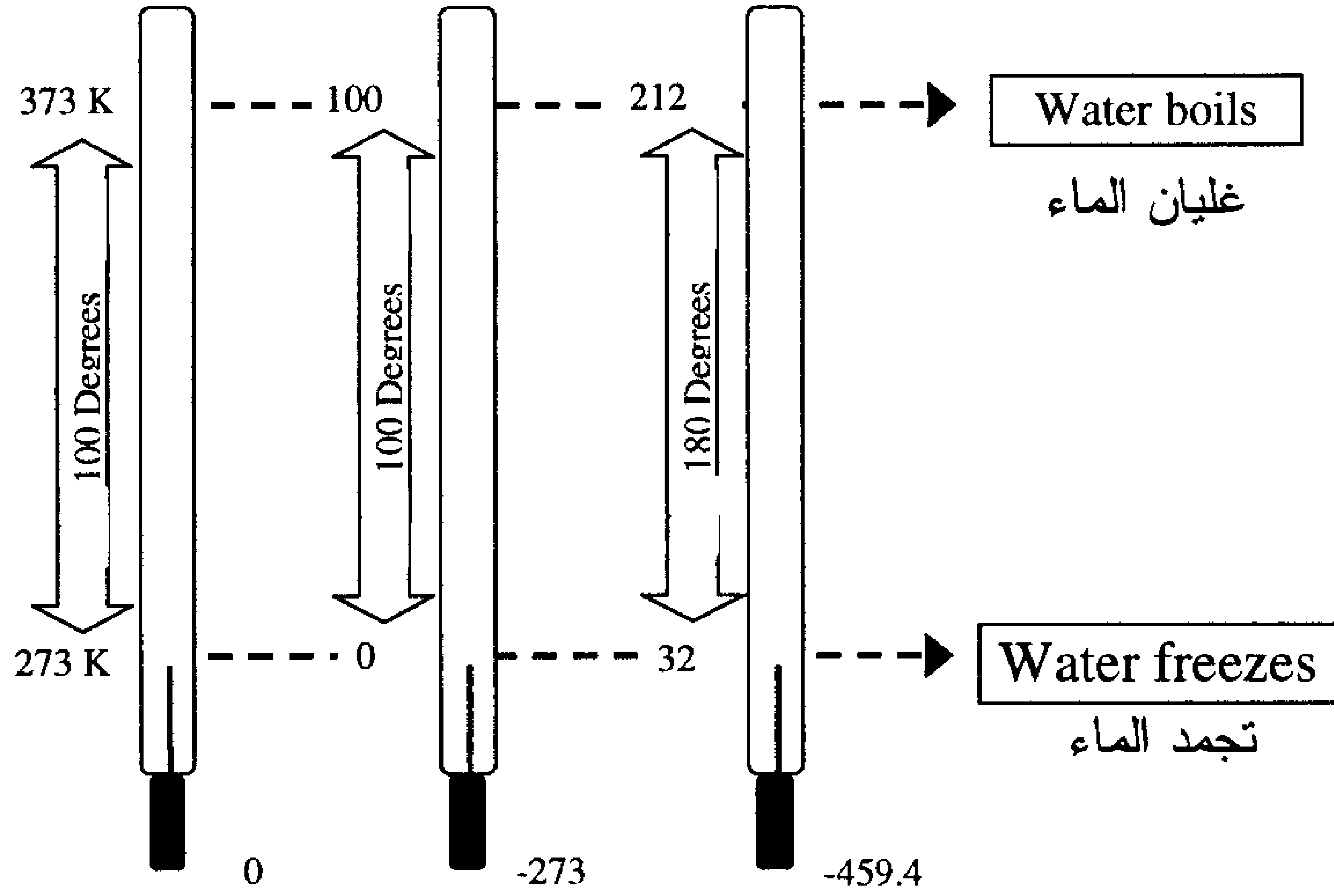
T_K = درجة الحرارة وفق مقياس كلفن (k) .

t_C = درجة الحرارة وفق مقياس سيلزيوس (^oC) .

t_F = درجة الحرارة وفق مقياس فهرنهايت (^oF) .

إن وحدات النظام الدولي SI تستخدم تدريج كلفن (K)، ويجب أن نتذكـــر أن درجة الصفر المطلق في تدريج كلفن تعادل ($- 273.15\ ^oC$) أي أن:

$$0\ K = -273.15\ ^oC \qquad .... \qquad (6)$$



شكل :(1-1) مقارنة بين مقاييس درجة الحرارة، سيلزيوس، كلفن، فهرنهايت

4- الحرارة (Heat): إن التغير في درجة حرارة كمية ما من الماء مثلاً لهو دليل على تغـــير كمية حرارتها، ويمكن قياس كمية الحرارة التي ســـببت مثـــل هـــذا التغير في درجة الحرارة، باستخدام العلاقة التالية:

$$Q = m \,.\, C \,.\, \Delta t \qquad .... \qquad (7)$$

Q = كمية الحرارة التي امتصتها (أو فقدتها) كمية من المادة مقدارها (m) .

Δt = التغير في درجة الحرارة .

C = الحرارة النوعية (هي للماء $4.18 \dfrac{J}{gm.\ ^oC}$) .

- **الحرارة النوعية (Specific heat)** وتدعى أيضاً السعة الحرارية النوعية، وهي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من مادة ما درجة مئوية واحدة .

$$sp.heat = \frac{cal}{gm.\ ^{\circ}C}$$

$$sp.heat = \frac{J}{gm.\ ^{\circ}C}$$

في وحدات النظام SI يستخدم الجول (Joule) كوحدة لقياس الطاقة الحرارية (أو الحرارة) وتستخدم كذلك وحدة السعر (Calorie) ورمزها Cal و (K.Cal) وعلاقة التحويل هي:

$$1cal = 4.184\ J$$

$$1\ KJ = 1000\ J \quad ; \quad 1\ K.cal = 1000\ cal$$

تعرف الحرارة النوعية للماء بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء من الدرجة $14.5\ ^{\circ}C$ إلي $15.50\ ^{\circ}C$ ، وهي تساوي سعرا واحدا (1 cal) أو (4.184 J) .

توجد وحدة أخرى (غير دولية) لكمية الحرارة وهي وحدة الحرارة البريطانية (Btu) و تستخدم لقياس القيمة الحرارية للغاز المباع وهي تعرف بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة رطل (lb) واحد من الماء درجة واحدة فهرنهايتية ($1\ ^{\circ}F$) .

$$Btu = 1054.3\ \ Joule \qquad = 251.98\ \ Calorie$$

يستخدم المسعر لقياس كمية الحرارة الناجمة عن التفاعل الكيميائي أي القيمة الحرارية لوقود ما كالاحتراق، أو عن التبادل الحراري بين جسمين وأيضاً لتعين الحرارة النوعية لمادة . إن الحرارة هي شكل من أشكال الطاقة:الكهربائية، الكيميائية، الميكانيكية، ...الخ، وكلها قابلة للتحويل من شكل إلى آخر باستخدام آله مناسبة . ولسوف نعرف فيما يلي بعض المفاهيم الحرارية الأساسية:

A- السعه الحرارية (Heat capacity) ورمزها C: هي كمية الحرارة التي يتلقاها الجسم (أو يطلقها) عندما تتغير درجة حرارته بمقدار درجة مئوية واحدة أو هي التغير في درجة حرارة الجسم عند تلقيه لكمية من الطاقة مقدارها Q وهكذا نجد:

$$C = \frac{Q}{\Delta t} \quad (\frac{cal}{^\circ C} \text{ أو } \frac{J}{^\circ C}) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

إن الجسم ذو السعة الحرارية الكبيرة يمكنه أن يمتص أو يحرر كمية كبيرة نسبيا من الطاقة الحرارية دون أن يرافق ذلك تغير كبير في درجة حرارته، ويعد الماء من المواد ذات السعة الحرارية الكبيرة ولذلك فهو يستخدم في نقل الحرارة في أجهزة التدفئة المركزية وهو الذي يسمح بعدم تغير درجة حرارة جسم الإنسان كثيراً بسبب التغيرات الخارجية (يحوي جسم الإنسان 70 % -60 من وزنه ماء تقريباً) . أما الحرارة النوعية فهي السعة الحرارية منسوبة إلى جرام واحد من المادة أي أن:

$$\text{Sp . heat (الحرارة النوعية)} = \frac{C}{gm} \text{ أو} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

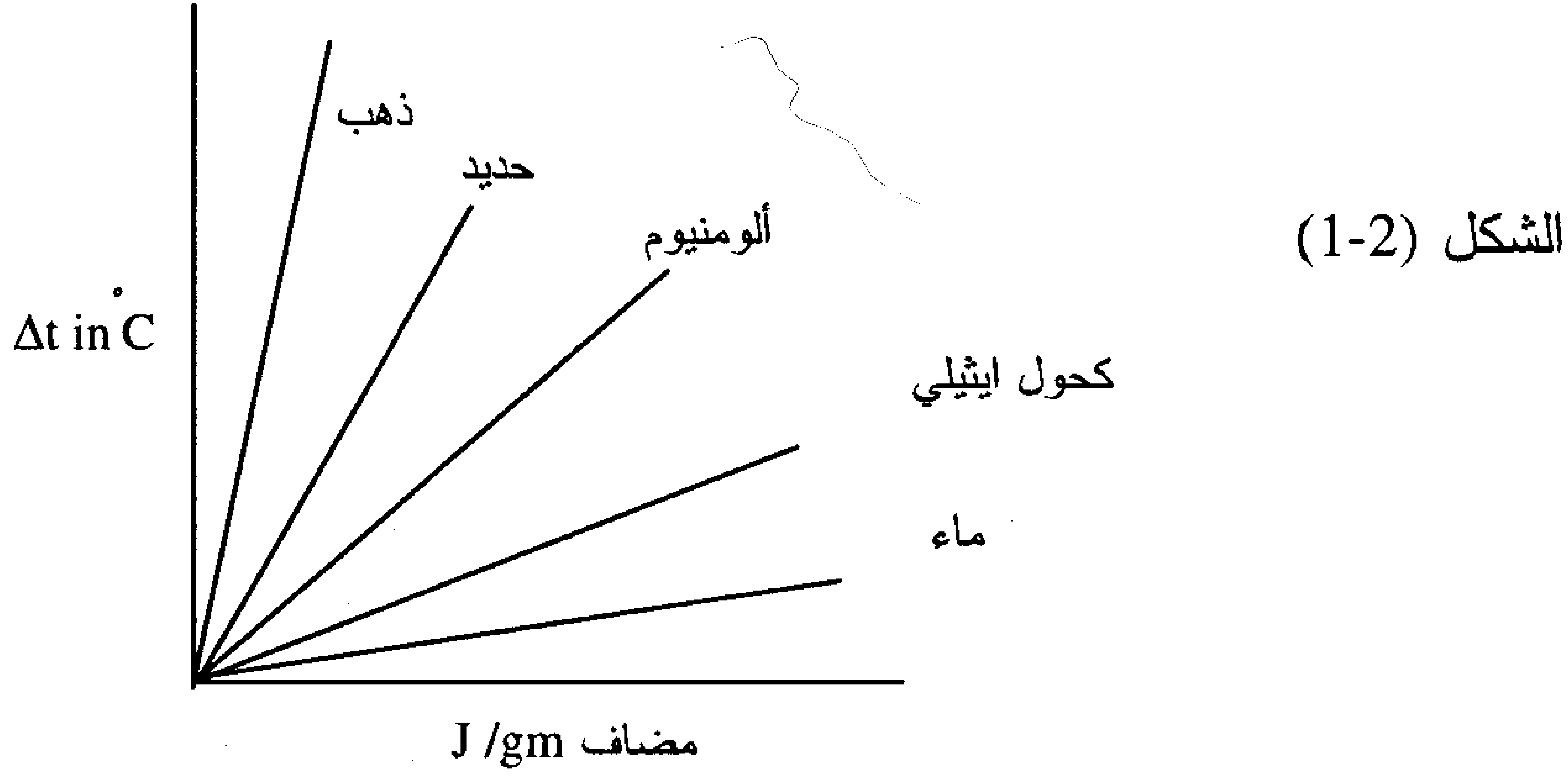
$$\text{الحرارة النوعية} = (\frac{J}{^\circ C}) \div (gm) = \frac{J}{gm \ . \ ^\circ C}$$

والجدول (4-1) يبين قيم الحرارة النوعية لبعض المواد

جدول (4-1) الحرارة النوعية لبعض المواد

المادة	الحرارة النوعية J/g.K	الحرارة النوعية Cal / g.K
الماء سائل H_2O	4.184	1.000
الثلج Ice	2.000	0.478
الكحول الإيثيلي C_2H_5OH	2.430	0.581
كلوريد الصوديوم NaCl	0.774	0.185
الكربون C	0.531	0.127
الألومنيوم Al	0.887	0.212
الحديد Fe	0.452	0.108
الذهب Au	0.131	0.0312
اليورانيوم U	0.117	0.0280

ويوضح الشكل (2-1) التغير في درجة الحرارة عند إضافة جرام واحد من المـواد المبينة



الشكل (2-1)

B –السعه الحرارية المولية (Molar heat Capacity) ورمزهـا C_m: هـي السعة الحرارية لمول واحد من المادة أو هي كمية الحرارة (الطاقـة) اللازمـة لرفع درجة حرارة 1.0 مول من المادة درجة مئوية واحدة .

$$C_m = \frac{Q}{\Delta t} \qquad \frac{J}{mol\ .\ ^oC} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

(الكتلة المولية) × (الحرارة النوعية) = السعة الحرارية المولية

$$\frac{J}{mol.^oC} = \left(\frac{J}{gm\ .^\circ C}\right) \times \left(\frac{gm}{mol}\right)$$

فمثلاً السعة الحرارية المولية للماء (بالسعر)

$$= \frac{18\cancel{gm}}{mole} \times \frac{1cal}{\cancel{gm^\circ C}} \times 1.0^\circ \cancel{C}$$

$$= 18\ Calori / mole$$

$$= \frac{18\ gm}{mole} \times 4.184 \frac{J}{gm^\circ C} \times 1.0^\circ C$$

$$= 75.312\ J /mole$$

C – حرارة الانصهار المولية (Heat of Fusion): هي كمية الحرارة اللازمة لانصهار 1.0 مول من المادة الصلبة وتحولها إلى الطور السائل بدون تغير درجة حرارتها (لاحظ أن الانصهار يتم عند درجة حرارة ثابتة) .

فمثلاً إذا سخنا 1.0 مول من الثلج (18-gm) عند درجة (-10 C) إلى درجة الصفر المئوي (0 C) نجد أن كمية الحرارة اللازمة لذلك هي

$$Q = m\,c\,\Delta T$$

وإذا كانت الحرارة النوعية للثلج = 2.0 J / gm C

$$Q = 18\,gm \times 2\frac{J}{gm\,C} \times 10\,C$$

$$= 360 \text{ Joule}$$

إذا أضفنا كمية من الحرارة فإن الثلج يبدأ في الانصهار عند درجة الحرارة الثانية (0 C) ونحتاج إلى (6010 J) = 6.01 KJ لتحويل 1.0 مول من الثلج عند درجة (0 C) إلى ماء سائل عند نفس الدرجة .

ويوضح جدول (5-1) الحرارة المولية للانصهار والحرارة المولية للتبخير لبعض المواد

جدول (5-1) الحرارة المولية للانصهار والتبخير لبعض المواد

المادة	الحرارة المولية للتبخير KJ /mole	الحرارة المولية للانصهار KJ / mole
الأمونيا NH_3	23.26	5.76
البنزين C_6H_6	30.82	9.82
البرومين Br_2	30.00	10.54
ثاني أكسيد الكربون CO_2	16.23	7.95
الهيدروجين H_2	0.904	0.12
كلوريد الهيدروجين HCl	16.15	2.11
الزئبق Hg	59.15	2.30
الأكسجين O_2	6.82	0.44
الماء H_2O	40.66	6.01

D- **حرارة التبخير المولية (Heat of Vaporization):** هي كمية الحرارة اللازمة لتبخير 1.0 مول من المادة في الطور السائل إلى الطور الغازي دون تغير درجة حرارتها (أي تتم هذه العملية عند درجة ثابتة من الحرارة) .

E- **حرارة التكثيف المولية (Heat of Condensation):** وهي كمية الحرارة اللازمة لتكثيف 1.0 مول من المادة من الحالة الغازية إلى الحالة السائلة وهي عكس حرارة التبخير . وكمثال تنطلق كمية من الحرارة إلى الوسط المحيط قدرها 40.66KJ عند تكثيف 1.0 مول من البخار عند درجة حرارة 100 C .

F - **حرارة التسامي المولية (Heat of Sublimation):** هي كمية الحرارة اللازمة لتحويل 1.0 مول من المادة في الطور الصلب إلى الطور الغازي دون المرور بالحالة السائلة وعند درجة حرارة وضغط ثابتين . ويكون هنا:

حرارة التسامي = حرارة التبخير + حرارة الانصهار .... (11)

G- **حرارة الذوبان (Heat of Solution):** وهي مقدار التغير في المحتوى الحراري الذي يصاحب عملية إذابة مذاب في مذيب ويعبر عنها بوحدة (KJ/mole) وتعتمد على التركيز النهائي للمحلول .

5- **المادة (Matter):** تقسم المادة النقية إلى(عناصر ومركبات وخلائط) وعندما تخضع المادة لإجراء كيميائي فإن أبسط مادة نحصل عليها تسمى عنصر وإن اتحاد العناصر ينتج عنه المركبات ونعرف:

آ) **العنصر (Element):** هو أبسط وأصغر صورة من صور المادة التي لا يمكن أن تتحلل بواسطة إجراء كيميائي إلى مادتين مختلفتين أو أكثر وأصغر وحدة فيه هي الذرة مثال: النحاس – الحديد – الذهب – الكربون – الفضة...الخ

ب) المركب (Compound): هو مادة محددة التركيب والصفات والتي يمكن أن تتحلل بواسطة إجراء كيميائي إلى مادة أو أكثر تختلف عن المركب في الصفات الطبيعية والكيميائية مثل: CH_4 - $NaCl$ - Na_2CO_3 - $C_{12}H_{22}O_{11}$ - CH_4.

ج) الخليط :(Mixture) يمكن للخليط أن يكون متجانساً أو غير متجانس .

– **الخليط المتجانس :(Homogenous mixture)** عندما نمزج أي مادتين مع بعضهما فإنهما تشكلان خليطاً متجانساً يبدو وكأنه مادة واحدة (طوراً واحداً) مثل (الكحول الأثيلي والماء) ويكون للخليط صفات محددة تختلف عن صفات وخواص كل من مكونيه، كما أن الهواء خليط متجانس لعدة غازات (هي CO_2 , H_2O , Ar , O_2 , N_2 بالإضافة إلى بخار الماء) ويمكن فصله إلى مكوناته لكن ذلك يتطلب طرقاً خاصة نظراً لارتباط المواد مع بعضها .

– **الخليط غير المتجانس :(Heterogenous mixture)** هو الخليط الناجم عن مزج مادتين أو عنصرين مع بعضهما البعض ويشكل الخليط طورين منفصلين ويكون لكل مادة فيه صفاتها وخواصها ولا توجد قوى ارتباط فيما بينهما

مثال: عندما نمزج برادة الحديد مع برادة النحاس فإن الناتج خليط برادة للمادتين وهما منفصلتان عملياً ويمكن بسهولة فصل الخليط إلى مكوناته، نذكر أيضاً عملية خلط الزيت مع الماء، حيث نلاحظ تشكل ما نسميه خليطاً غير متجانس وينفصل الخليط إلى طبقتين منفصلتين.

نُذكّر أيضاً بإمكانية تحول المادة من شكل لآخر (صلب – سائل – غاز) كما يحصل للماء مثلاً في الطبيعة، وإن النبات والحيوان يتحلل كذلك والحديد يصدأ وهذه كلها تغيرات طبيعية بطيئة ولكن يمكن إجراء تغيير كيميائي (تفاعل) وبنفس الطريقة ولكنه أسرع .

6- الصيغة الكيميائية (Chemical formula): تعبر الصيغة الكيميائية عن العديد من صفات المركب، فهي تختصر الكثير من المعلومات بصيغة رمزية، وهي تعلمنا قراءة اسم المركب (NaCl) يحوي الصوديوم والكلور ونبدأ قراءة الاسم من اليمين إلى اليسار فنقول كلوريد الصوديوم، ونترات الفضة ($AgNO_3$)، كما تخبرنا الصيغة بنسبة اتحاد العناصر التي تكوّن المركب (مثال $CHCl_3$, H_2O , O_2 , H_2SO_4) كما تدلنا على عدد المجموعات (مثلاً NH_2^- و SO_4^{--}) المشاركة في المركب (مثل: $CO(NH_2)_2$ و $Al_2(SO_4)_3$) كما تخبرنا بعدد جزيئات الماء المرتبطة بالمركب (مثل: $Cu\,SO_4\ .\ 5\,H_2O$)، وتعلمنا كذلك فيما إذا كانت المادة حامضية أم قاعدية(المواد الحامضية هي التي تحوي بروتون H^+: H_2SO_4 , HCl , H_2CO_3 – المواد القاعدية هي تلك التي تحوي مجموعات (OH^- : $NaOH$, $Ca(OH)_2$, $Al(OH)_3$). كما تبين الصيغة فيما إذا كان المركب حمضاً من حموض لويس أو قاعدة لويس وسنذكر أمثلة مفصلة على ذلك في الفصول اللاحقة .

7- التسمية الكيميائية (Chemical Nomenclature)

لكل مادة أسم يفرقها عن بقية المواد الأخرى، وبالرجوع إلى الكتب العلمية المرجعية مثل دليل الكيمياء – والفيزياء فسوف نجد عدداً هائلاً من المركبات الكيميائية مدّون بها وفي الأيام الأولى للعلوم اختيرت الأسماء لاسباب مختلفة فقد عرف الماء جيداً منذ القدم بهذا الاسم حتى قبل معرفته كمركب كيميائي يتكون من الهيدروجين و الأكسجين وبتطور علم الكيمياء أصبح من الضروري تطوير نظام التسمية لكي تعطي أسماء واضحة للمواد المختلفة التي يزيد ويتضخم عددها يوماً بعد يوم .

أما اليوم فالقسم الغالب للمواد المعروفة لها أسماء منهجية تبين ما بها من عناصر تدخل في تركيبها، وما زالت بعض المواد محتفظة بأسمائها غير المنهجية مثل الماء والنشادر، وسنقدم تسمية منتظمة للمواد غير العضوية

1. المركبات الثنائية Binary Compounds

i . وهي المركبات المكونة من عنصرين فقط ويسمى المركب بداية باسم الفلز (الأيون الموجب) ثم اللافلز (الأيون السالب) مذّيلاً بالنهاية (يـد) بالعربية، ide بالإنجليزية مثل ذلك:

$NaCl$	Sodium chloride	كلوريد الصوديوم
$CaCl_2$	Calcium chloride	كلوريد الكالسيوم
Ag_2O	Silver oxide	أكسيد الفضة
Ca_3P_2	Calcium phosphide	فوسفيد الكالسيوم
Bi_2S_3	Bismous sulphide	كبريتيد البزموث

ii. إذا كان العنصر فلزاً وله أكثر من تكافؤ مثل النحاس (Cu^{+2} & Cu^{+}) والحديد (Fe^{+3} & Fe^{+2}) والقصدير (Sn^{+4} & Sn^{+2}) نبدأ اسم المركب بهذا الفلز ولتكافئه الأدنى يذيل اسم الفلز بالنهاية (وز) بالعربية، (ous) بالإنجليزية أما لتكافئه الأعلى نذيله بالنهاية (يك) بالعربية، (ic) بالإنجليزية وهذه التسمية نظام قديم جداً، وقد وضع العالم الألماني Alfred stock نظاماً سمى باسمه نظام ستوك Stock system وقد بين حالة التأكسد للفلز وتشمل وضع رقم روماني مساو لعدد التأكسد للفلز في أقواس تلي الاسم الإنجليزي المنتظم للعنصر كما هو موضح بالأمثلة التالية:

$FeCl_2$	Iron (II) chloride	كلوريد الحديدوز
$FeCl_3$	Iron (III) chloride	كلوريد الحديديك
Cu_2O	Copper (I) oxide	أكسيد النحاسوز
CuO	Copper (II) oxide	أكسيد النحاسيك
FeS	Ferrous Sulfide	كبريتيد الحديدوز
Fe_2S_3	Ferroic Sulfide	كبريتيد الحديديك
$SnCl_2$	Stannous (II) chloride	كلوريد القصديروز
$SnCl_4$	Stannous (IV) chloride	كلوريد القصديريك

وعلى الرغم من أن نظام ستوك هو المفضل هذه الأيام إلا أنه من الضـــــروري معرفة النظام القديم كذلك.

iii. إذا كان المركب يحتوي على عنصرين لافلزين يفضل نظام ثالث تكـــون فيـــه أعداد كل ذرة في الجزئ محددة ببادئة إغريقية ونستعمل التعبيرات (1) – mono، (2) – di، (3) – tri، (4) – tetra، (5) – penta وهكذا

CO	Carbon monoxide	أول أكسيد الكربون
CO_2	Carbon dioxide	ثاني أكسيد الكربون
NO_2	Nitrogen dioxide	ثاني أكسيد النيتروجين
N_2O_5	Dinitrogen pentaoxide	خامس أكسيد النيتروجين
PCl_3	Phosphorous trichloride	ثالث كلوريد الفوسفور
NF_3	Nitrogen tri fluoride	ثالث فلوريد النيتروجين
PCl_5	Phosphorous pentachloride	خامس كلوريد الفوسفور
CCl_4	Carbon tetrachloride	رابع كلوريد الكربون
SiF_4	Silicon tetrafluoride	رابع فلوريد السيليكون

2. مركبات تحتوي على أيونات متعددة الذرات

لتسمية المركبات التي تحتوي عنصراً موجباً أو كاتيون (Cation) مع شق سالباً أنيون (Anion) فإننا نبدأ بتسمية الكاتيون (الأيون الموجب) ثـــم بالشـــق الســـالب ملاحظين تكافؤ الشقين (الموجب، السالب)، ويفضل نظام ستوك عندما يكون للفلـــز أكثر من حالة تأكسد واحدة، ومن الأمثلة التي توضح ذلك:

$NaNO_2$	Sodium nitrite	نيتريت الصوديوم
KNO_3	Potassium nitrate	نترات البوتاسيوم
$BaSO_4$	Barium sulphate	كبريتات الباريوم
$CaSO_3$	Calcium sulphite	كبريتيت الكالسيوم
Na_2S	Sodium sulphide	كبريتيد الصوديوم
$Ca_3(PO_4)_2$	Calcium phosphate	فوسفات الكالسيوم
NH_4Cl	Ammonium chloride	كلوريد الامونيوم
Na_2CO_3	Sodium carbonate	كربونات الصوديوم
$SnSO_4$	Stannous Sulphate	كبريتات القصديروز

3. تسمية الأحماض والقواعد

من المواد المهمة في المركبات الكيميائية ما يسمى بالأحماض والقواعد، فالأحماض هي مواد تطلق أيونات H^+ عندما تذوب في الماء وتتكون من شقين، شق سالب (المجموعات الذرية) والشق الموجب الهيدروجين (ويعرف بالهيدروجين البدول) حيث عند تفاعل قاعدة مع حمض تستبدل الهيدروجين بفلز القاعدة أو مجموعة الأمونيوم لتكوين الملح.

القواعد هي مواد تطلق أيونات OH^- عندما تذوب في الماء وتتكون من شقين، شق موجب (فلز أو مجموعة الأمونيوم) وشق سالب (أكسجين أو مجموعة الهيدروكسيد) حيث أن معظم المركبات هي أملاح ناتجة من تفاعل حمض مع قاعدة

i. الأحماض وأملاحها

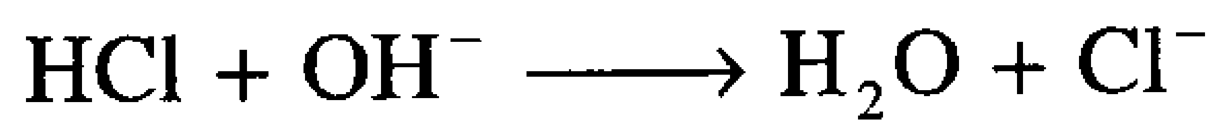
لنبدأ أولاً بتسمية الأحماض

صيغة الحمض	أسم الحمض		أسم الملح	
HCl	Hydrochloric acid	حمض الهيدروكلوريك	Chloride (Cl^-)	كلوريد
HBr	Hydrobromic acid	حمض الهيدروبروميك	Bromide (Br^-)	بروميد
HI	Hydroiodic acid	حمض الهيدرويوديك	Iodide (I^-)	يوديد
HF	Hydrofluoric acid	حمض الهيدروفلوريك	Fluoride (F^-)	فلوريد
HCN	Hydrocyanic acid	حمض الهيدروسيانيك	Cyanide (CN^-)	سيانيد
H_2S	Hydrosulphuric acid	حمض الهيدروكبريتيك	Sulphide (S^{-2})	كبريتيد
HN_3	Hydrazoic acid	حمض الهيدروزيك	Nitride $(N_3)^-$	نيتريد

وكذلك الأحماض الأكسجينية التي تحتوي على أقل عدد من ذرات الأكسجين بالنهاية العربية (وز) والإنجليزية (ous) بينما الأكثر احتواء على ذرات الأكسجين بالنهاية العربية (يك) والإنجليزية (ic) .

$HClO$	Hypochlorous acid	حمض هيبوكلوروس Hypochlorid(ClO^-)	هيبوكلوريد
$HClO_2$	Chlorous acid	حمض كلوروس Chlorite (ClO_2^-)	الكلوريت
$HClO_3$	Hypochloric acid	حمض هيبوكلوريك Chlorate (ClO_3^-)	كلورات
$HClO_4$	Perchloric acid	حمض بركلوريك Perchlorate (ClO_4^-)	بيركلورات
HNO_2	Nitrous acid	حمض النيتروز Nitrite (NO_2^-)	نيتريت
HNO_3	Nitric acid	حمض النيتريك Nitrate (NO_3^-)	نترات
H_2SO_3	Sulphorous acid	حمض الكبريتوز Sulphite (SO_3^{-2})	كبريتيت
H_2SO_4	Sulphuric acid	حمض الكبريتيك Sulphate (SO_4^{-2})	كبريتات
H_2CrO_4	Chromic acid	حمض الكروميك Chromate($CrO^{-2}{}_4$)	كرومات
H_3BO_3	Boric acid	حمض البوريك Borate (BO_3^{-3})	بورات
H_3PO_3	Phosphorous acid	حمض الفوسفوروز Phosphite (PO_3^{-3})	فوسفيت
H_3PO_4	Phosphoric acid	حمض الفوسفوريك Phosphate(PO_4^{-3})	فوسفات
CH_3COOH	Acetic acid	حمض الخليك Acetate CH_3COO^-	خلات
H_2CO_3	Carbonic acid	حمض الكربونيك Carbonate (CO_3^{-2})	كربونات

وعندما يسمح لهذه الأحماض بالتفاعل مع أيون الهيدروكسيد يتكون أنيـــون (فيمـــا يسمى بتفاعلات التعادل) وكمثال



$$HCl + OH^- \longrightarrow H_2O + Cl^-$$

لاحظ أن مثل هذه الأحماض بتفاعلها تعطي الأملاح مثال ذلك كلوريد الصوديوم ينتج من تفاعل حمض HCl مع القاعدة NaOH



$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

ii . القواعد

الصيغة	اسم القاعدة	الملح
KOH	هيدروكسيد البوتاسيوم	Potassium hydroxide
$NaOH$	هيدروكسيد الصوديوم	Sodium hydroxide
$Ca(OH)_2$	هيدروكسيد الكالسيوم	Calcium hydroxide
$Ba(OH)_2$	هيدروكسيد الباريوم	Barium hydroxide
$Sr(OH)_2$	هيدروكسيد السترنشيوم	Strontium hydroxide
$Mg(OH)_2$	هيدروكسيد المغنيسيوم	Magnesium hydroxide
$Pb(OH)_2$	هيدروكسيد الرصاص	Lead hydroxide
$Al(OH)_3$	هيدروكسيد الألومنيوم	Aluminum hydroxide
$Cr(OH)_3$	هيدروكسيد الكروم	Chromium hydroxide
$Bi(OH)_3$	هيدروكسيد البزموت	Bismuth hydroxide
$Fe(OH)_2$	هيدروكسيد الحديدوز	Ferrous hydroxide or Iron (II) hydroxide
$Fe(OH)_3$	هيدروكسيد الحديديك	Ferric hydroxide or Iron (III) hydroxide
$Sn(OH)_2$	هيدروكسيد القصديروز	Stannous hydroxide, Sn(II) hydroxide
$Sn(OH)_4$	هيدروكسيد القصديريك	Stannic hydroxide Sn(IV) hydroxide
NH_4OH	هيدروكسيد الأمونيوم	Ammonium hydroxide

مسائل محلولة في المفاهيم الأساسية

1- حول وحدة اللتر L إلى: دسم^3 (dm^3) ومتر مكعب (m^3) وسم^3 (cm^3) .

الحـــــل:

إن طريقة التحويل تستند إلى القاعدة التالية:

الكمية بالوحدة المطلوب = الكمية بالوحدة المعطاة × معامل التحويل

ومعامل التحويل يكون كسرا بسطه = مقامه بحيث نختار البسط بالوحدة المطلوبة والمقام بالوحدة المعطاة (والمطلوب تغييرها) ويمكن ان يتكرر معامل التحويل اكثر من مرة حتى نحصل على الكمية بالوحدة المطلوبة.

$$1\text{ L} = 1000\text{ cm}^3 \left(\frac{1\text{ dm}}{10\text{ cm}}\right)^3 = 1.0 \times 10^3\ \cancel{\text{cm}^3} \left(\frac{1\text{ dm}^3}{1 \times 10^3\ \cancel{\text{cm}^3}}\right) = 1.0\text{ dm}^3$$

$$1\text{ L} = 1000\text{ cm}^3 \left(\frac{1\text{ m}}{100\text{ cm}}\right)^3 = 1.0 \times 10^3\ \cancel{\text{cm}^3} \left(\frac{1\text{ m}^3}{1 \times 10^6\ \cancel{\text{cm}^3}}\right) = 1.0 \times 10^{-3}\text{ m}^3$$

$$1\text{ L} = (10\text{ cm})(10\text{ cm})(10\text{ cm}) = 1000\text{ cm}^3$$

$$1000\text{ C.C} = \text{dm}^3$$

2- حول 3.25 متر إلى مليمتر (mm) .

الحـــــل:

بالاستفادة من معلومات الجدول (2) فإننا نجد العلاقة بين المتر والمليمتر.

$$3.25\text{ m} = ?\ \text{mm}$$

$$1\text{ m} = 1000\text{ mm} = 10^3\text{ mm}$$

$$3.25\text{ m} = 3.25\ \cancel{\text{m}} \left(\frac{1000\text{ mm}}{1\ \cancel{\text{m}}}\right) = 3250\text{ mm}$$

3- سجل رقم عالمي لأطول قفزة عام 1975 وبلغ 29.21 قدماً . استخدم طريقة معامل التبديل لتحويل هذه المسافة إلى متر .

طريقة الحـــــــل: تعتمد طريقة التبديل على العلاقة بين بعــض الوحــدات لبنـــاء معامل التحويل المطلوب آخذين في الحسبان الانتقال من معامل تحويل لآخر بحيث أن الوحدات تختصر فيما بينها ماعدا الواحدة المطلوبة وهي المتر .

لدينا إذن:

$$1\ ft = 12\ in \quad ; \quad 1\ in = 2.54\ cm \quad ; \quad 100\ cm = 1\ m$$

$$(29.21\ \cancel{ft}) \times \left(\frac{12\ \cancel{in}}{1\ \cancel{ft}}\right) \times \left(\frac{2.54\ \cancel{cm}}{1\ \cancel{in}}\right) \times \left(\frac{1\ m}{100\ \cancel{cm}}\right) = 8.903\ m$$

هذا ويمكن استخدام أية معاملات تحويل أخرى، مثلاً:

$$3\ ft = 1\ yd \quad ; \quad 1\ yd = 0.9144\ m$$

$$(29.21\ \cancel{ft}) \times \left(\frac{1\ \cancel{yd}}{3\ \cancel{ft}}\right) \times \left(\frac{0.9144\ m}{1\ \cancel{yd}}\right) = 8.903\ m$$

4- خزان أبعاده (100 . 30 . 20 . cm) أوجد حجمه باللتر، والجالون والمتر المكعب .

الحـــل:

$$V = (100\ cm)\ (30\ cm)\ (20\ cm) = 6.0 \times 10^4\ cm^3$$

$$1\ L = 1000\ cm^3 = 1.0 \times 10^3\ cm^3$$

$$V = (6.0 \times 10^4\ \cancel{cm^3}) \left(\frac{1\ L}{1.0 \times 10^3\ \cancel{cm^3}}\right) = 60\ L$$

ومن الجدول (3) نجد:

$$1\ gal = 3.786\ L$$

$$V = (60\ \cancel{L}) \left(\frac{1\ gal}{3.786\ \cancel{L}}\right) = 15.85\ gal$$

$$1\ m^3 = 1000\ L$$

$$V = (60\ \cancel{L}) \left(\frac{1\ m^3}{1000\ \cancel{L}}\right) = 0.06\ m^3$$

-5 حوّل إلى الوحدات المبينة فيما يلي:

a) 142 cm/sec → km/h and mile/h
b) 105 L → gal and m^3
c) 14 kg → Lbs* and ton

الحـــــل:

a) 1 km = 1000 m = 1×10^5 cm

1 h = 60 min = 3600 sec

$$(142\ \cancel{cm}/sec)\left(\frac{1\ km}{1 \times 10^5\ \cancel{cm}}\right) \div \left(\frac{1\ h}{3600\ sec}\right) =$$

$$\left(\frac{142\ km}{10^5\ sec}\right) \times \left(\frac{3600\ sec}{1\ h}\right) = 5.12\ km/h$$

1 mile = 1.609 km

$$= (142 \cancel{cm}/\cancel{sec})\left(\frac{1\ \cancel{km}}{10^5\ \cancel{cm}}\right)\left(\frac{mile}{1.609 \cancel{km}}\right) \times \left(\frac{3600 \cancel{sec}}{1 hr}\right)$$

$$= 3.17\ \frac{mile}{hr}$$

b) 1 gal (us)** = 3.7854 L

1 m^3 = 1000 L

$$(105\ L)\left(\frac{1\ gal}{3.7854\ L}\right) = 27.74\ gal$$

$$(105\ L)\left(\frac{1\ m^3}{1000\ L}\right) = 0.105\ m^3$$

c) 1 ton = 1000 kg

1 Lbs = 453.59 gm ; 1 Kg = 2.2046 Lb

---

* الليبرة (رطل بالعربية وتساوي 453.59 جرام).

** جالون أمريكي ويساوي 3.7854 لتر.

$$(14\,\not{k}g)\left(\frac{2,2046\ Lb}{1\ \not{k}g}\right) = 30.86\ Lb$$

$$(14\,\not{k}g)\left(\frac{1\ ton}{1000\ \not{k}g}\right) = 0.014\ ton$$

6- قام طالب بقياس حجم قطعـــــة من الحديد فوجــــــده مساوياً إلى $0.880\ cm^3$ (أو 0.880 ml)، ثم وزنه فوجد أن كتلته تساوي (6.92 gm)، ما هي كثافة الحديد ؟

$$d = \frac{M}{V} = \frac{6.92\ gm}{0.880\ cm^3} = 7.86\ gm/cm^3 = 7.86\ gm/ml$$

7- تبلغ كثافة قطعة نموذجية من خشب الماهوغني الإسباني (spanish mahogny) ما مقداره $(0.86\ gm/cm^3)$ ؟ما حجم قطعة من خشب الماهوغني كتلتها(75 gm)؟

الحـــــل:

من معلومة الكثافة نجد أن: $1\ cm^3$ يزن 0.86 gm

$$(75\ gm)\left(\frac{1\ cm^3}{0,86\ gm}\right) = 87\ cm^3$$

أو :

$$V = \frac{m}{d} = \frac{75 g}{0,86 gm/cm^3} = 87\ cm^3$$

8- ما حجـــم قطعة مـــن الفضة كتلتها (2.86 gm)إذا كـــانت كثافـــة الفضـــــة $(10.5\ gm/cm^3)$؟ وما كتلة $(16.3\ \ cm^3)$ من الفضة ؟

$$V = \frac{M}{d} = \left(\frac{2.86\ gm}{10.5\ gm/cm^3}\right) = 0.27\ cm^3$$

$$m = d\,.V = (10.5\ \frac{gm}{\not{c}m^3})\ (16.3\ \not{c}m^3) = 171.15\ gm$$

-9 يعدّ الميثانول (CH_3OH) وقوداً سائلاً وله كثافة نوعيـــة (0.792) . احســب كثافته بوحدات: gm/ml , Lb/gal , Lb/ft^3 .

الحــــل:

إن كل ما يلزمنا هو كثافة الماء بالوحدات المطلوبة وبالاستفادة مــن العلاقــة (1) نجد أن:

$$d_w = 1.00\ gm/ml = 8.34\ Lb/gal = 62.4\ Lb/ft^3 \quad (w = water)$$

$$Sp.gr = \frac{d_{sub.}}{d_w} \quad (sub. = substance)$$

$$d_{sub.} = (sp.gr)(d_w)$$

$$d_{CH_3OH} = (0.792)(1.00\ gm/ml) = 0.792\ gm/ml$$

$$= (0.792)(8.34\ Lb/gal) = 6.61\ Lb/gal$$

$$= (0.792)(62.4\ Lb/ft^3) = 49.4\ Lb/ft^3$$

<u>ملحوظة</u>: عندما نعبر عن الكثافة بواحدة (gm/ml) فإن قيمتها تطابق قيمة الكثافة النوعية .

-10 احسب الكثافة النوعية بوحدات(SI) لمادة كتلتها ($4.2\ kg$) وحجمها($5.2\ m^3$).

$$d = \frac{M}{V} = \frac{4.2\ kg}{5.2\ m^3} = 0.81\ kg/m^3$$

$d_w = 1.0\ gm/ml$ بواحدات (cgs)

$$d_w = (1.0\ \frac{gm}{ml})(\frac{10^{-3}\ kg}{gm})(\frac{1\ ml}{10^{-6}\ m^3}) = 1.0 \times 10^3\ kg/m^3$$

$$sp.gm = \frac{d_{sub.}}{d_w} = \frac{(0.81\ kg/m^3)}{(1.0 \times 10^3\ kg/m^3)} = 0.81 \times 10^{-3}$$

11- تساوي الكثافة النوعية لحمض الكبريتيك (H_2SO_4) المستخدم في النضائد الرصاصية (1.285) ويحتوي محلول الحمض على 38% وزناً من حمض الكبريتيك .احسب كتلة الحمض النقي (الصافي) في لتر من محلول النضيدة .

الحـل:

$$d_{H_2SO_4} = (sp.gr)\,(d_w) = (1.285)(1.0\,gm/cm^3) = 1.285\,gm/cm^3$$

كتلة لتر من محلول النضيدة $m = d.V = (1.285\frac{gm}{cm^3})(1000cm^3)$

$$m = 1285\ gm$$

كتلة الحمض النقي في لتر من محلول النضيدة

$$m_{H_2SO_4} = (1285gm)(\frac{38}{100}) = 488gm$$

12- يستخدم الأكسجين السائل كوقود في الصواريخ، وتبلغ درجة غليانه ($-183\ ^oC$). ماهي درجة غليانه بدرجات كلفن وفهرنهايت ؟

الحـل:

نستخدم علاقات التحويل التالية:

$$T(k) = t_C + 273.15$$

$$t_F = 1.8\ t_C + 32$$

$$T(k) = -183 + 273.15 = 90.15\ k$$

$$t_F = 1.8 \times (-183) + 32 = -297.4\ ^oF$$

13- عند أية درجة حرارة تتساوى قراءة درجة الحرارة على كلٍ من التدريج المئوي والفاهرنهايتي .

الحـل:

تتساوى القراءة عندما يكون: $x = t_F = t_C$

ومنه نجد: $t_F = 1.8\ t_C + 32$

$X = 1.8\,x + 32$

$= 1.8\,x - x = -32$

$0.8x = -32$

$x = \dfrac{-32}{0,8} = -40\ ^{\circ}C$ أو $-40\ ^{\circ}F$

-14 حول $(160\ ^{o}F)$ إلى درجات سيلزيوس وكلفن

$$t_C = \frac{t_f - 32}{1.8} \quad ; \quad T(k) = t_C + 273.15$$

$$t_C = \frac{160-32}{1.8} = \frac{128}{1.8} = 71.11\ ^{\circ}C$$

$$T(k) = 71.11 + 273.15 = 344.26\ k$$

-15 غاز الهيليوم له درجة غليان تساوي $(4\ k)$ وهي أقل درجة غليان للغازات .
احسب الدرجة وفق تدريج سيلزيوس وفهرنهايت .

$$T(k) = t_C + 273.15 \Rightarrow t_C = T(k) - 273.15$$

$$t_C = 4 - 273.15 = -269.15\ ^{\circ}C$$

$$t_F = 1.8\,t_C + 32 = 1.8 \times (-269.15) + 32 = -516.47\ ^{\circ}F$$

-16 احسب كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 125 gm من الماء من الدرجة $23\ ^{o}C$ إلى $100\ ^{o}C$.

الحـــــل:

$$Q = m \,.\, C \,.\, \Delta t$$

$$= (125\,gm)\left(4.184\,\frac{J}{gm.^{\circ}C}\right)(100-23\ ^{\circ}C) = 40271\ J$$

17- احسب كمية الحرارة (بواحدة Btu) اللازمة لتسخين جالون من المـــاء مــن 70° F إلى 212 °F .

الحـــــــــل:

$$Q\,(Btu) = (m\,.\,Lb)\,(\Delta t\,.\,^{o}F)$$

$$= (1\,gal)\left(\frac{3.7854\,L}{1\,gal}\right)\left(\frac{1000\,cm^3}{1\,L}\right)\left(1.00\,\frac{gm}{cm^3}\right)\left(\frac{1\,Lb}{453.59\,gm}\right)\times(212-70\ ^{o}F)$$

$$= (8.35\,Lb)\,(142\ ^{o}F)$$

$$Q = 1185.7\ Lb\,.\,^{o}F \approx 1185.7\ Btu$$

طريقة ثانية: يمكن حساب هذه الكمية وذلك بتحويل الجالون إلى لـــتر ودرجـــات الحرارة فهرنهايت إلى سيلزيوس كما يلي مع العلم أن(1 Btu = 1054.3 J): .

$$70\ ^{o}F \Rightarrow t_C = \frac{(t_F - 32)}{1.8} = \frac{(70-32)}{1.8} = \frac{38}{1.8}\,^{o}C = 21.11\ ^{o}C$$

$$t_C = \frac{(212-32)}{1.8} = 100\ ^{o}C$$

$$1\ gal = 3.7854\ L$$

$$Q = m.C.\Delta t$$

$$= (1\,gal)\left(\frac{3.7854\,L}{1\,gal}\right)\left(\frac{1000\,cm^3}{1\,L}\right)\left(\frac{1.00\,gm}{cm^3}\right)\times\left(4.184\,\frac{J}{gm.^{o}C}\right)(100-21.11\,^{o}C)$$

$$Q = 1249468.78\ J$$

$$Q = (1249468.78\ J)\left(\frac{1\ Btu}{1054.3\ J}\right) = 1185.12\ Btu$$

18- أحسب كمية الحرارة بالكيلو جول اللازمة لتحويل (100gm) من الثلج عند الدرجة صفر سيلزيوس إلى بخار عند الدرجة ($100\ ^oC$) .

الحـــــل: يجب الانتباه هنا إلى أن الثلج ينصهر أولاً من ثلـــج صلـــب عنـــــد الدرجة صفر مئوية(سيلزيوس) إلى ماء سائل عند الدرجة صفر مئوية وهذه الكميـة من الحرارة تساوي حرارة الانصهـــار (79.9cal/gm)، كمـــا أن الماء الســائل عند الدرجة $100\ ^oC$ سوف يتحول أيضاً إلى غاز (بخـــار) عند الدرجة $100\ ^oC$ وسيمتص حرارة التبخر التي تساوي (540 cal/gm).

$$Q_{total} = Q_1 \text{ (انصهار) } + Q_2 \text{ (تسخين الماء) } + Q_3 \text{ (تبخير) }$$

$$Q_1 = (100\,gm)\,(79.9\frac{cal}{gm}) = 7990\ cal$$

$$Q_2 = (100\,gm)\,(\frac{1\,cal}{gm})\,(100-0) = 10\,000\ cal$$

$$Q_3 = (100\,gm)\,(540\frac{cal}{gm}) = 54000\ cal$$

$$Q_{total} = 7990 + 10\,000 + 54000 = 71990\ Cal$$

$$= (71990\ \ Cal)\ (\frac{4.184\ J}{Cal}) = 301206\ J = 301.2\ \ KJ$$

19- قطعة من الحديد كتلتها (12.4 gm) سخنت إلى الدرجة ($97\ ^oC$) ثم ألقيـــت في وعاء معزول (مسعر) يحوي (52 gm) من الماء عند الدرجـــــة($21\ ^oC$)، وبعد الوصول إلى التوازن الحراري ارتفعت درجة حرارة الماء إلـــى ($22.9\ ^oC$) . احسب الحرارة النوعية لقطعة الحديد .

الحـــــــل:

$$Q = m . C . \Delta t$$ (الحرارة النوعية = C)

الحرارة التي فقدها الحديد = الحرارة التي امتصها ماء المسعر

$$(52\not{gm})(4.184\frac{J}{\not{gm}.\not{^{o}}C})(22.9-21.0\not{^{o}}C)=(12.4gm)(C)(97-22.9\ ^{o}C)413.$$

$$38\ J = (918.84\ gm\ .\ ^{o}C)\ \ x\ \ C$$

$$C=\frac{413.38J}{918.84gm.\ ^{o}C}=0.4498\ \ J/gm.\ ^{o}C$$

20- تبلـــــغ السعة الحرارية لمسعر ($10\ J/^{o}C$) . وضعت فيـــه قطعـــــة حديـــد كتلتها($20\ gm$)عند الدرجـــــة($80\ ^{o}C$) وكان يحوي كميـــة مـــن المـــاء درجـــة حرارتها($25\ ^{o}C$). بلغت درجة الحرارة النهائية (للماء والمسعر والحديد$30\ ^{o}C$).

ما كتلة الماء الموجود في المسعر مع العلم أن الحرارة النوعية للحديد هي

$(4.184\frac{J}{gm.\ ^{o}C})$ وللماء هي $(0.4498\ \frac{J}{gm\ .\ ^{o}C})$

الحــــــل:

يتوجب الملاحظة هنا أن مادة المسعر (دون مـــا يحويـــه مـــن مـــاء) سوف تمتص مقداراً من الحرارة يتناسب مع سعته الحرارية، لذلك يتوجـــب أخـــذ ذلك في الحسبان .

$$Q_{Fe} = Q_{H_2O} + C_{\text{مسعر}}\ .\ \Delta t$$

$$m_{Fe} \cdot C_{Fe} \Delta t = m_{H_2O} \cdot C_{H_2O} \Delta t + C_{\text{مسعر}} \Delta t$$

$$(20\,gm)(0.4498 \frac{J}{gm.^oC})(80-30\,^oC) = m_{H_2O}(\frac{4.184\,J}{gm.^oC})(30-25\,^oC) + 10\frac{J}{^oC}(30-25\,^oC)$$

$$449.8\ J = m_{H_2O} \cdot (20.92 \frac{J}{gm}) + 50\ J$$

$$449.8\ J - 50\,J = m_{H_2O} \cdot (20.92 \frac{J}{gm})$$

$$399.8\ J = m_{H_2O} \cdot (20.92 \frac{J}{gm})$$

$$m_{H_2O} = \frac{399.8\,J}{20.92\,J/gm} = 19.11\ gm$$

21- احسب درجة الحرارة النهائية بعد خلط 100 جم من الماء عند $100\ ^oC$ مع 50 جم من الماء عند $10\ ^oC$ في وعاء معزول .

الحـــــل: : Q_1 كمية الحرارة المفقودة من الكمية الأولى من الماء .

: Q_2 كمية الحرارة المكتسبة من الكمية الثانية من الماء .

T_f: درجة الحرارة النهائية للمزيج .

بعد التوازن الحراري في النظام فإن $Q_1 = Q_2$

$$m_1 . C_1 . \Delta t_1 = m_2 . C_2 . \Delta t_2 \quad (C_1 = C_2 \text{ نفسه للماء})$$

$$(100)(100 - T_f) = 50\,(T_f - 10)$$

$$10\,000 - 100\,T_f = 50\,T_f - 500$$

$$10500 = 150\,T_f$$

$$T_f = \frac{10500}{150} = 70\ ^oC$$

طريقة ثانية: بما أن الوعاء معزول فيعني ذلك عدم فقدان الحرارة ويمكننا

القول إن: $Q_1 + Q_2 = 0$

$$(100\ gm) . C_1 . (100 - T_f) - (50\ gm) . C_1 . (T_f - 10) = 0$$

$$(100\ gm) . \not{C_1} . (100 - T_f) = (50\ gm) . \not{C_1} . (T_f - 10)$$

$$10\,000 - 100\,T_f = 50\,T_f - 500$$

$$10\,500 = 150\,T_f$$

$$T_f = 70$$

22- احسب كمية الحرارة اللازمة لتسخين قطعة من الحديد كتلتها (10gm) من 77 ^oF إلى 100 ^oC . إذا استخدمت نفس كمية الحرارة السابقة لتسخين قطعة من الذهب كتلتها (10gm) عند 25^oC أي المعدنين يسخن أكثر؟ ولماذا ؟ مع العلم أن الحرارة النوعية للحديد تساوي $(0.452 \frac{J}{gm . ^oC})$ وللذهب تساوي $(0.117 \frac{J}{gm . ^oC})$.

الحل:

لنحسب أولاً كمية الحرارة اللازمة لتسخين قطعة الحديد .

$$t_C = \frac{(t_F - 32)}{1.8} = \frac{(77 - 32)}{1.8} = 25\ ^oC$$

$$Q_{Fe} = m . C . \Delta t = (10\ gm)(0.452 \frac{J}{gm . ^oC})(100 - 25\ ^oC)$$

$$Q_{Fe} = 339\ J$$

$$Q_{Au} = m . C . \Delta t = (10\ gm)(0.117 \frac{J}{gm . ^oC})(t_{Fe} - 25)$$

$$339 = 1.17\,(t_{Fe} - 25) = 1.17\,t_{Fe} - 29.25$$

$$1.17\ t_{Fe} = (339 + 29.25) = 368.25$$

$$t_{Fe} = 314.74\ ^oC$$

∴ بالحساب تبين أن (10 gm) من الذهب تسخن أكثر من (10 gm) من الحديد عندما يعطى المعدنان نفس الكمية من الحرارة .

ملاحظة: كان بالإمكان الإجابة على سؤال أي المعدنين يسخن أكثر وذلك إذا ما قارنا قيم الحرارة النوعية للمعدنين .

بما أن الحرارة النوعية للذهب أصغر من الحرارة النوعية للحديد، فإن الذهب يسخن أكثر عند تلقيه لنفس كمية الحرارة من أجل نفس الكتلة، ولنتذكر أن الحرارة النوعية إنما هي كمية الحرارة اللازمة لتغيير درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة .

23 - اكتب صيغة المركبات التالية: كلوريد الألمنيوم – نترات البوتاسيوم – خلات (أسيتات) الرصاص – الأسيتالدهيد – كربونات الزنك، كربونات الصوديوم – ثاني كربونات الصوديوم(أو كربونات الصوديوم الحامضية) – حمض الفسفور .

الحـــل:

كلوريد الألمنيوم = $Al\,Cl_3$ ؛ نترات البوتاسيوم = KNO_3

خلات الرصاص = $(CH_3COO)_2Pb$ ؛ الأسيتالدهيد = $CH_3\,CHO$

كربونات الزنك = $ZnCO_3$ ؛ كربونات الصوديوم = Na_2CO_3

بيكربونات الصوديوم = $NaHCO_3$ ؛ حمض الفوسفور = H_3PO_4

24- اكتب اسم المركبات التالية:

KOH - CO_2 - $Fe(NO_3)_3$ - $NaNO_3$ - $Fe_2(CO_3)_3$

Na_3PO_4 - $(NH_4)_2SO_4$ - $Cr\,Cl_3$

الحـــل:

$Fe_2(CO_3)_3$ = كربونات الحديديك ؛ $NaNO_3$ = نترات الصوديوم

$Fe(NO_3)_3$ = نترات الحديديك ؛ CO_2 = ثنائي أكسيد الكربون

KOH =هيدروكسيد البوتاسيوم ؛ $Cr\,Cl_3$ = كلوريد الكروم

$(NH_4)_2SO_4$ = كبريتات الأمونيوم ؛ Na_3PO_4 = فوسفات الصوديوم

مسائل غير محلولة مع أجوبتها

1- حوّل إلى الوحدات المبينة:

a) 10.0 cm $\rightarrow$ km
b) 5.3 gm $\rightarrow$ mg
c) 5.3 mg $\rightarrow$ kg
d) 37.5 ml $\rightarrow$ L
e) 0.125 L $\rightarrow$ ml
f) 342 nm $\rightarrow$ mm

ج: a) 1×10^{-4} km b) 5.3×10^{3} mg c) 5.3×10^{-6} kg
d) 3.75×10^{-2} L e) 125 ml f) 3.42×10^{-4} mm

2- حوّل إلى الوحدات المبينة:

a) 36 in $\rightarrow$ cm
b) 5.0 Lb $\rightarrow$ kg
c) 3.0 qt $\rightarrow$ ml
d) 1 cup (8 oz) $\rightarrow$ ml
e) 55 mi/h $\rightarrow$ km/h
f) 50.0 mile $\rightarrow$ km

ج: a) 91 cm b) 2.3 kg c) 2.8×10^{3} m

d) 237 ml e) 88 km/h f) 80.50 km

3- حوّل إلى درجات الحرارة المبينة:

a) 24 ^{o}C $\rightarrow$ ^{o}F
b) 10 ^{o}C $\rightarrow$ ^{o}F
c) 41 ^{o}F $\rightarrow$ ^{o}C
d) 50 ^{o}F $\rightarrow$ ^{o}C
e) 30 ^{o}C $\rightarrow$ K
f) -10 ^{o}C $\rightarrow$ K

ج: a) 75 ^{o}F b) 50 ^{o}F c) 5 ^{o}C
d) 10 ^{o}C e) 303 K f) 263 K

4- تبلغ كثافة البنزين (الجازولين) حوالي (0.65 gm/ml) . كم يزن 25 جالون ؟
a) بالكيلوجرام ؟ b) بالباوند (Lb) .

ج: a) 62 kg b) 1.4×10^{2} Lb

5- يعد الأسيتون مزيلا لطلاء الأظافر، وله كثافة تساوي (0.791 gm/ml) .
ما حجم (10 gm) من الأسيتون ؟
ج: 12.6 ml .

6- استخدم ثنائي ايثيل الايتر كمخدر، وتساوي كثافته (0.715 gm/ml) . مــــاهي كثافته النوعية ؟
ج: 0.715 .

7- المكثاف جهاز زجاجي بسيط (يشبه القارورة ذات الغطاء) ويستخـــــــدم لقياس كثافة السوائل . يزن مكثاف جاف وفارغ 27.314 gm ويزن بعـــد أن يملأ بالماء المقطر عند ($25\ ^oC$) 36.842 gm . وعندما يملأ بالكلوروفورم يزن 41.428 gm عند $25\ ^oC$، وتساوي كثافة الماء 0.99704 gm/ml عند $25\ ^oC$ a) ماحجم المكثاف ؟ b) ماكثافة الكلوروفورم ؟

ج: b) 1.4769 gm/ml ؛ a) 9.5563 ml

8- تبلغ كثافة الألمنيوم (2.70 gm/ml) .
a) ما قيمة كثافته النوعية (Sp .gr) ؟
b) ما كثافة الألمنيوم بواحدة Lb/ft^3 ؟

ج: b) $169\ Lb/ft^3$ a) Sp . gr = 2.70

9- ايثيل الاستات (خلات الايثيل) مذيب عديم اللون له رائحة الفواكه ويستخدم في صناعة اللدائن، تبلغ كثافته النوعية (0.902) ماهي كثافته ؟
a) بواحدة (gm/ml) ؛ b) بواحدة (Lb/gal) .

10-لديك الصيغ التالية $Ba(OH)_2$ - HNO_3 - $KBrO_3$ - KBr:

a) ما صيغة بروميد البوتاسيوم ؟   b) ما صيغة حمض النتريك ؟

c) ما صيغة هيدروكسيد الباريوم؟   d) أي مادة هي القاعدة ؟

ج: a) KBr ; b) HNO_3 ; c) $Ba(OH)_2$; d) $Ba(OH)_2$

11- زن المعادلات التالية:



$$FeCl_3 + NH_4OH \longrightarrow Fe(OH)_3 + NH_4Cl$$



$$C_8H_{18} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

الباب الثاني

المعادلة الكيميائية و الحساب الكيميائي

Chemical Equations & Stoichiometry

1- المعادلة الكيميائية: هي صورة توضح المواد الداخلة في التفاعل الكيميائي والمواد الناتجة من هذا التفاعل والتغير الذي يصاحب هذا التفاعل من حيث عدد المولات ويفصل بينهما سهم كما هو موضح في المثال التالي وعادة ما تكتب المواد المتفاعلة من الجهة اليسرى والناتجة في الجهة اليمنى وتقرأ المعادلة من اليسار إلى اليمين.

المواد المتفاعلة ⟶ المواد الناتجة

Reactant(s) ⟶ Products

ومن أهم خواص المعادلة الكيميائية أنها تمكننا من إيجاد العلاقات الكمية بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل، ولإجراء الحساب الكيميائي المطلوب يشترط أن تكون المعادلة الكيميائية موزونة إي تخضع لقانون حفظ الكتلة. ولكتابة معادلة كيميائية موزونة يجب أن نتبع الخطوات التالية:

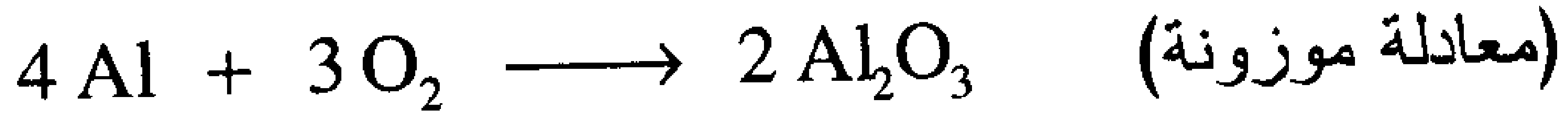
تكتب المواد المتفاعلة والمواد الناتجة لفظاً ويفصل بينهما سهم. مثلاً لتفاعل الألومنيوم مع الأكسجين لتكوين أكسيد الألومنيوم.

أكسجين + الألومنيوم ⟶ أكسيد الألومنيوم

تكتب المعادلة بالرموز و الصيغ للمواد المتفاعلة والناتجة

$$Al + O_2 \longrightarrow Al_2O_3 \quad \text{(معادلة غير موزونة)}$$

توزن المعادلة وذلك بوضع معاملات بجوار المواد الداخلة والناتجة بحيث كما ذكرنا يكون عدد الذرات لعنصر ما متساوية عددياً في كلا الطرفين



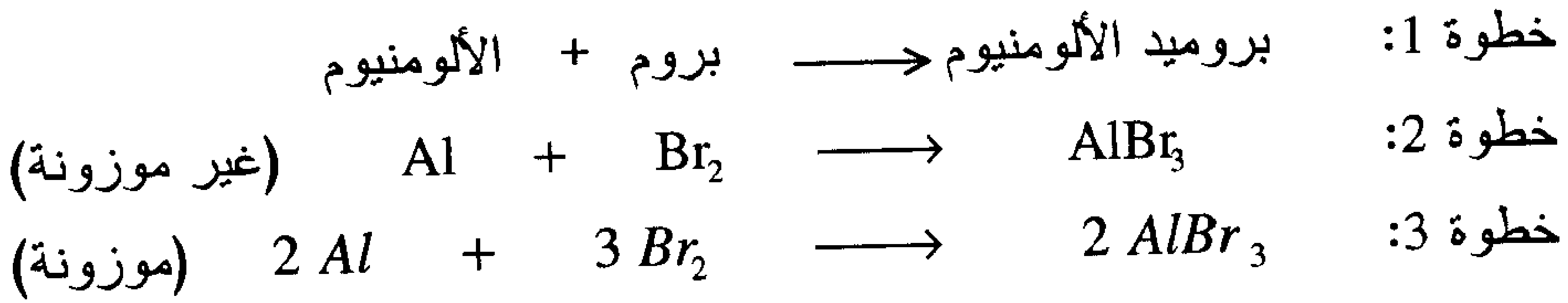
$$4\,Al + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,Al_2O_3$$ (معادلة موزونة)

ولكي يتم كتابة معادلة كيميائية صحيحة يجب أن يكون الطالب ملمـــاً بأســماء ورموز الصيغ للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة وهذا لا يتأتى إلا بمحاولة الطـــالب وزن عدد كبير من المعادلات مع معرفة الطالب بأحادية أو ثنائية المجموعات وهو ما سنجده في المسائل في نهاية هذا الباب .

ويمكن كتابة المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعلات الكيميائية المختلفة والتي يمكــن تصنيفها حسب الأنواع التالية:

A. تفاعلات الاتحاد المباشر Direct Combination Reaction

وهو عبارة عن تفاعل عنصرين لتكوين مركب وكمثال على ذلك معادلة اتحــاد الألومنيوم مع البروم لتكوين بروميد الألومنيوم



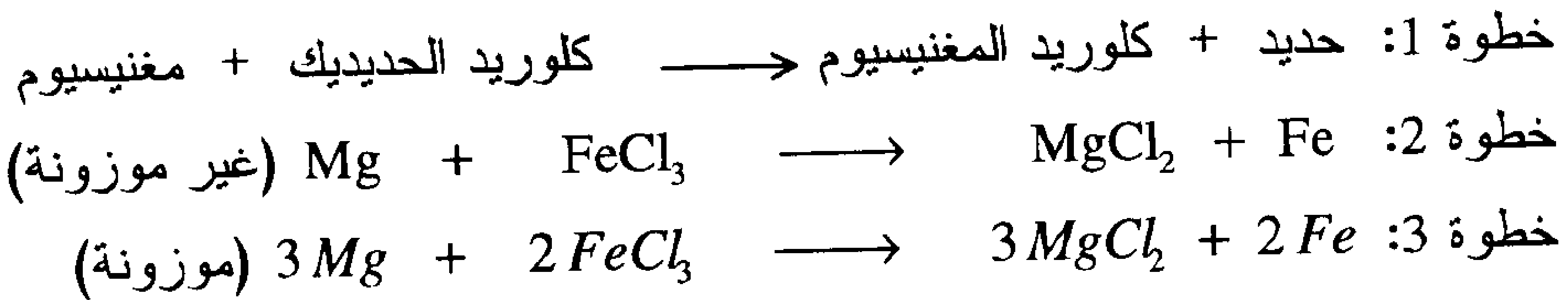
خطوة 1: الألومنيوم + بروم ⟵ بروميد الألومنيوم

خطوة 2: $Al + Br_2 \longrightarrow AlBr_3$ (غير موزونة)

خطوة 3: $2\,Al + 3\,Br_2 \longrightarrow 2\,AlBr_3$ (موزونة)

B. تفاعلات الإحلال Single Displacement Reaction

وهو عبارة عن تفاعل عنصر مع مركب لتكوين عنصر ومركـــب جديديــن، كمثال على ذلك تفاعل المغنيسيوم مع كلوريد الحديديك لإنتاج كلوريد المغنيســيوم والحديد.



خطوة 1: مغنيسيوم + كلوريد الحديديك ⟵ كلوريد المغنيسيوم + حديد

خطوة 2: $Mg + FeCl_3 \longrightarrow MgCl_2 + Fe$ (غير موزونة)

خطوة 3: $3\,Mg + 2\,FeCl_3 \longrightarrow 3\,MgCl_2 + 2\,Fe$ (موزونة)

C. تفاعلات التبادل المزدوج(الترسيب) Double Displacement Reaction

في هذا النوع من التفاعلات يتفاعل مركبان مع بعضهما لإنتاج مركبين جديدين بواسطة تبادل العناصر مع بعضها البعض أو مجموعة أيونية،كمثال على هذا النوع من التفاعل تفاعل نترات الفضة مع كلوريد الكالسيوم لإنتاج كلوريد الفضة ونترات الكالسيوم.

خطوة 1:نترات الكالسيوم + كلوريد الفضة ⟵ كلوريد الكالسيوم+ نترات الفضة

خطوة 2: $2AgNO_3 + CaCl_2 \longrightarrow 2AgCl + Ca(NO_3)_2$ (غير موزونة)

خطوة 3: $2\ AgNO_3 + CaCl_2 \longrightarrow 2\ AgCl + Ca(NO_3)_2$ (موزونة)

نلاحظ من خلال المعادلات التي تمت كتابتها بأنه توضع معاملات فقط بجوار الرموز والصيغ الكيميائية للعناصر والمركبات حسب الأحوال ولا يمكن تغيير أي رقم مكتوب أسفل الرموز لأن ذلك يغيّر من طبيعة المواد.

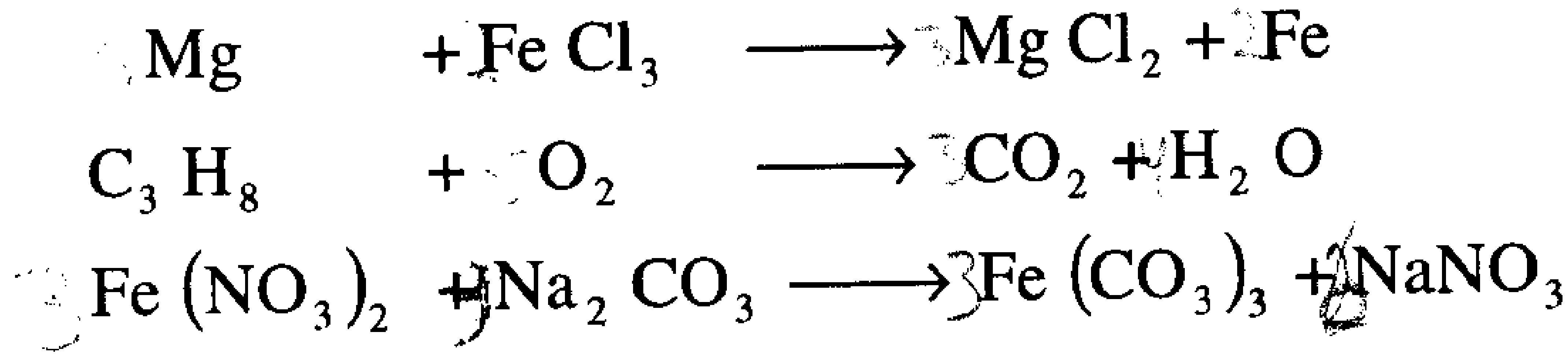
2- وزن المعادلة الكيميائية:

عند موازنة المعادلة الكيميائية غيِّر في أمثال الجزيئات دون أن تُغيِّر في نسب الذرات المكونة للصيغة الكيميائية في الجزيء الواحد، بحيث يكون عدد الذرات في الجزء الأيسر مساوياً لعدد الذرات في الجزء الأيمن، وهذا يحقق العلاقة :

كتلة المواد الداخلة في التفاعل = كتلة المواد الناتجة عنه

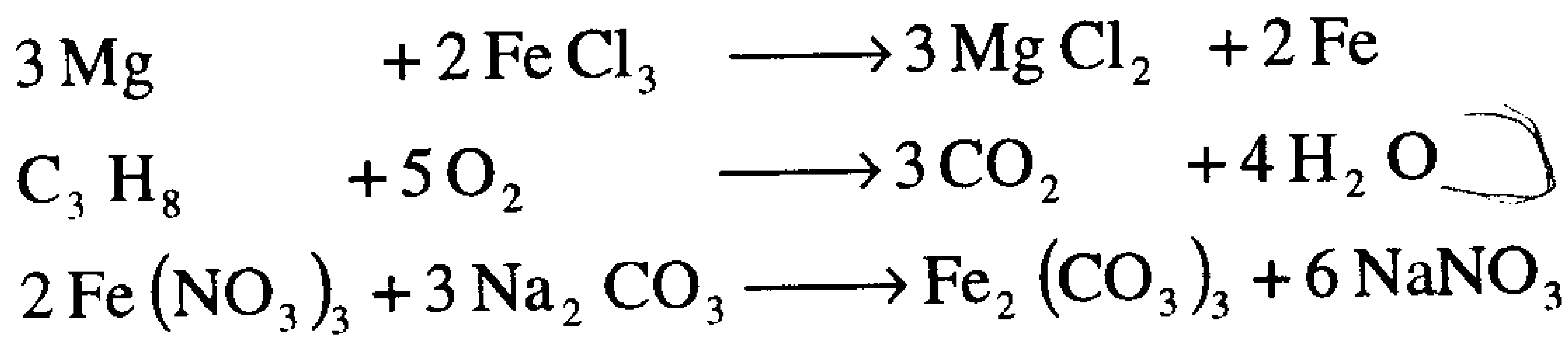
وكقاعدة عامة وازن كل الذرات وأترك الأكسجين للأخير فهو يضبط عملية الموازنة، أي عند وزن معادلات احتراق الهيدروكربونات مع الأكسجين نزن الكربون (C) أولا ثم الهيدروجين (H) وترك الأكسجين للآخر لكي تتم وزن المعادلة نهائيا.

مثال: لديك المعادلات التالية التي تصف التفاعل الجاري بين المواد المتفاعلة (على يسار السهم) والمواد الناتجة (على يمين السهم) .



$$Mg + FeCl_3 \longrightarrow MgCl_2 + Fe$$
$$C_3H_8 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$
$$Fe(NO_3)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow Fe(CO_3)_3 + NaNO_3$$

لاحــــظ: أنه عند كتابة معادلة التفاعل فإننا نضـــع صيـــغ ورمـــوز الـــذرات أو الجزيئات الداخلة في التفاعل والناتجة عنه، ثم ننتقل بعد ذلك إلى موازنة المعادلـــة الكيميائية بحيث يكون عدد الذرات متساوياً في الطرفين، ثم نبحث عن الأعـــداد أو الأمثال التي يتوجب وضعها بجانب الصيغة دون أن نمس أمثال الصيغة الكيميائيـــة ذاتها .



$$3Mg + 2FeCl_3 \longrightarrow 3MgCl_2 + 2Fe$$
$$C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$
$$2Fe(NO_3)_3 + 3Na_2CO_3 \longrightarrow Fe_2(CO_3)_3 + 6NaNO_3$$

3 – قانون بقاء المادة **(Law of conservation of mass)**

ويعني أن: كتلة المادة الداخلة في التفاعل تساوي كتلة المـــادة الناتجـــة عنـــه، تخيل أن المواد الداخلة تمثل إحدى كفتي الميزان وأن المواد الناتجة تمثـــل الكفـــة الثانية وفي المعادلة الموزونة فإن الكفتين متعادلتان بالكتلة . لاحظ أيضاً أن عـــدد مولات المواد الداخلة قد يساوي أو لا يساوي عدد المولات الناتجة عن التفـــاعل أي أن:

$$\text{moles in} (= \text{ or } \neq) \text{ moles out}$$

وأيضاً إذا كان ناتج التفاعل مادة واحدة فتكون كتلته تساوي مجموع كتل المـــواد المتفاعلة .

4- قانون النسب الثابتة (Law of Definite proportions)

ويعني أنه في أي مركب كيميائي نقي يجب أن يتكون من نفس عناصره (وبنسبة محددة مهما كان مصدره أو طريقة تحضيره) و بنسبة ثابتة ومحددة، وتكون هذه النسبة بسيطة.

مثال: الماء وفوق أكسيد الهيدروجين يتكون كل منهما من نفس العناصر (O&H) ولكن بنسبة محددة لكل منها فهي بالنسبة للماء (H_2O) (1: 8) بينما (H_2O_2) (16:1) .

5- قانون النسب المتضاعفة (Law of multiple proportion)

إذا اتحد عنصران وكونا أكثر من مركب فإن الأوزان المختلفة من أحدهما والتي تتحد مع وزن ثابت من الآخر، لابد وأن تكون نسباً بسيطة أو مساوية لرقم صحيح 1:2 أو 1:2:3:4:5 .

مثال (1): يتحد الكربون مع الأكسجين وفقاً لكمية الأكسجين المتاحة ويكون الاحتراق تاماً أو جزئياً فيؤدي ذلك إلى تشكل CO_2 أو CO، ومثله (FeS , FeS_2)

	CO	CO_2		FeS	FeS_2
نسبة ذرية	1 :1	2 :1		1 :1	1:2
أوزان ذرية	12 :16	12 :32		56 :32	56:64
نسبة وزنية	1 :1.33	1:2.67		1 :0.572	1:1.148
نسبة الأكسجين في المركبين	$\frac{2.67}{1.33}$	= 2.008	نسبة الكبريت في المركبين	$\frac{1.148}{0.572}$	= 2.007

وفقاً لمنطوق القانون نجد أن نسبة كتلة الأكسجين المختلفة التي تتحد بكتلة ثابتة من الكربون في المركبين هي: $\frac{16}{32}=\frac{1}{2}$ أو $1:2$

ونلاحظ كذلك نسبة الكبريت المختلفة التي تتحد مع كتلة ثابتة من الحديد في المركبين $\frac{32}{64}$ أو $2:1$

مثال (2): يتحد النيتروجين مع الأكسجين مكونا خمسة مركبات مختلفة وفقا لكمية كل من الأكسجين والنيتروجين وشروط التفاعل.

النسبة	كتلة O	كتلة N	اسم المركب	الصيغة الجزيئية
1	16	28	أكسيد النيتروز	N_2O
2	32	28	أكسيد النيتريك	NO
3	48	28	ثالث أكسيد النيتروجين	N_2O_3
4	64	28	ثاني أكسيد النيتروجين	NO_2
5	80	28	خامس أكسيد النيتروجين	N_2O_5

وبتوحيد كمية أحد العنصرين ولتكن النيتروجين 28 جم فإننا نجد إن الكميات المختلفة من الأكسجين والتي تتحد مع كمية ثابتة من النيتروجين (28 جم) تكون نسبة عددية بسيطة هي $1:2:3:4:5$

6- الوزن الذري (Atomic weight) : إن كتل الذرات صغيرة جداً ولقد ذكر القرآن الكريم "فمن يعمل مثقال ذرة خيراً يره ومن يعمل مثقال ذرة شراً يره" فنجد ان كتلة ذرة الهيدروجين الحقيقي هو 1.67×10^{-24}جرام وهذه الكتلة صغيرة جداً لا نستطيع وزنها ولا نستطيع حتى أن نزن مليون ذرة منها مجتمعة حيث إن كتلة مليون ذرة من الهيدروجين $1.6\times10^{-24}\ gm\ \times10^{6}=1.67\times10^{-18}\ gm$، ولذلك استعيض بهذه الكتلة الحقيقية لذرة الهيدروجين حيث إنها أخف العناصر جميعا بكتلة نسبية هي $1.0\,amu$ "وحدة وزنية ذرية" وتعتبر كتلة ذرة الهيدروجين هذه كوحدة أو معيار لقياس بقية الذرات وتصبح كتل الذرات الأخرى هي مضاعفات لهذه الكتلة النسبية لذرة الهيدروجين فالكربون (C) هو 12 مرة أثقل من ذرة الهيدروجين والأكسجين (O) 16 مرة أثقل من الهيدروجين والكبريت (S) 32 مرة أثقل تقريباً من ذرة الهيدروجين وهكذا بقية العناصر. لذلك نجد أن الكتل النسبية

لذرات الكربون (C) والأكسجين (O) والكبريت (S) هي على التوالـــي 12 amu، 16 amu، 32 amu. أما الكسور المصاحبـــة لكتــل هـــذه الـــذرات مثـــلا (C) 12.011amu، (O) 15.999 amu، (S) 32.06 amu فهي نتيجة لوجود نظـــائر لهذه العناصر وستعالج في الباب الثالث من هذا الكتاب، وعليه فـــالأوزان الذريـــة التي نتعامل معها والمدونة بالجدول الدوري هي أوزان نسبية نسبة إلى كتلــــة ذرة الهيدروجين (التي اتخذت كوحدة أو معيار لقياس كتل الذرات الأخرى) وليست كتل حقيقيـــة، ولمعرفـــة كتلـــة الـــذرة الحقيقيـــة بـــالجرام نضـــرب كتلتـــها الذريـــة $\times$ amu 1.67×10^{-24}جرام أو بقسمة كتلة المول من العنصر بالجرام على عـــدد أفوجادرو (6.023×10^{23})

7- المركب الكيميائي (Chemicals compound): إن المركب الكيميـــائي يتكـــون مـــن ارتبـــاط عـــدد من الـــذرات (محققاً قانون النســـب الثابتـــــة والنســـب المتضاعفة) بروابط تساهمية، مثال: مركب الماء H_2O والبنزين (C_6H_6) أو بروابـــط أيونية (في حالـــة الارتبـــاط الأيونـــي) فـــي المركبـــات ذات الطبيعـــة الأيونيـــة مثـــال NaCl ، $PbCl_2$ ويكون للمركب خواص فيزيائية وكيميائية ثابتة ومحدده كما يكون لـــه وزن جزيئي محدد . ونشير إلـــى وجـــود مجموعـــات أيونيـــة متعـــددة الـــذرات مثـــل NO_3^- ، HCO_3^- ، SO_4^{-2} وكلـــها تملك صفات المركب الكيميائي الأيوني وهي غالبـــا ما تشارك في التفاعلات كمجموعة متكاملة وليس كذرات منفردة .

8- كتلة الصيغة (Formula weight): وهو يساوي مجمـــــوع أوزان الـــذرات المشاركة في تكوين الصيغة الكيميائية للمركب، ويستخدم هذا التعبير بنفس معنـــى (الوزن الجزيئي Molecular weight) إلا أنه أكـــثر شـــمولا لأنـــه ليســـت كـــل المركبات جزيئية مثل المواد الأيونية وأيضا هنـــاك بعض المركبـــات التي تحتوي على عـــدد معين من مـــاء التبلر مثل ($CuSO_4\ 5H_2O$) فهنا نستعمل كتلة الصيغة وهي

One mole of $CuSO_4$ = 160 amu

كتلة 5 جزئيات ماء = 18×5 = gm 90

∴ كتلة الصيغة =250 amu.

مثال 1: احسب كتلة الصيغة (الوزن الجزيئي) للأسبرين $C_9H_8O_4$:

$$C_9H_8O_4 = 9\,C + 8\,H + 4\,O$$
$$= (9 \times 12.0) + (8 \times 1.0) + (4 \times 16.0)$$
$$= 108 + 8 + 64.0 = 180\ gm/mol$$

مثال 2: احسب كتلة الصيغة لمركب خلات (أسيتات) الكالسيوم $Ca(C_2H_3O_2)_2$:

$$Ca(C_2H_3O_2)_2 = 1\,Ca + 4\,C + 6\,H + 4\,O$$
$$= (1 \times 40.1) + (4 \times 12.0) + (6 \times 1.0) + (4 \times 16.0)$$
$$= 158.1\ gm/mol$$

9- المول (Mole): ويسمى بالعربية الجزيء الجرامي وهو وحدة المادة الكيميائية سواء كانت عنصراً أو مركباً أما اسم المول فقد شاع استخدامه بين المتعاملين بالحسابات الكيميائية وهو بالتعريف الوحدة التي يمكن أن تكون عليها أي مادة (عنصر أو مركباً أو أيون) غازية أم سائله أم صلبه وهي إذن: كمية من أي عنصر أو أي مركب تحوي عدد أفوجادرو من ذرات العنصر أو جزيئات المركب أو أيوناته ويرمز له mol، إذن:

$$1\ mol = 6.023 \times 10^{23}\ \text{molecule}\quad (\text{جزيء حقيقي})$$
$$= 6.023 \times 10^{23}\ \text{atom}\quad (\text{ذرة حقيقية})$$

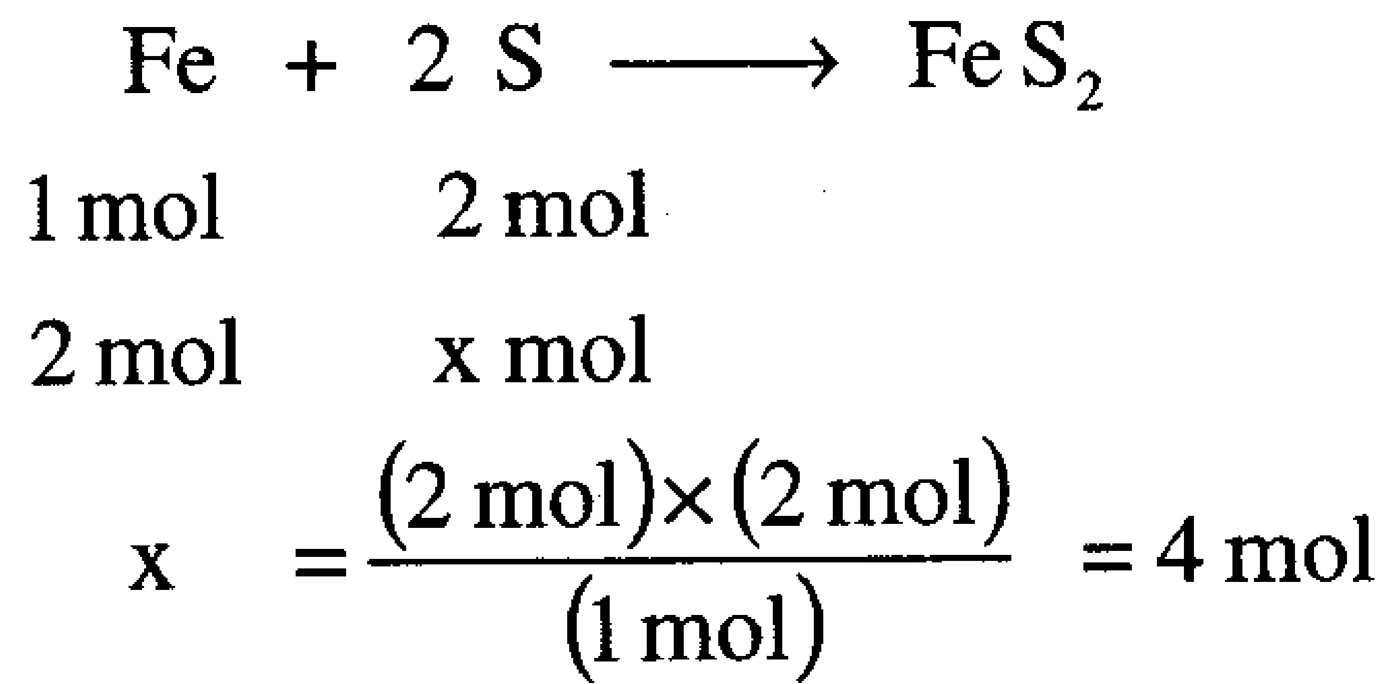
إن 1 مول من الكربون يحوي عدد أفوجادرو من الذرات الحقيقية، وإن1 مول من الكلور يحوي نفس العدد من الذرات ولايعني هذا أن يكون وزن1 مول من الكلور مساوياً لوزن 1 مول من الكربون . إن المول وحدة كبيرة نسبياً للمادة الكيميائية وقابلة للتداول، فإذا سألتني إعطاءك1 مول من الماء فيتوجب علي أن أقدم لك (18 gm) من الماء، ولو سألتني إعطاءك1 مول من النحاس فسوف اقدم لك (63 gm) منه، ولو سألتني إعطاءك1 مول من السكروز (سكر الطعام $C_{12}H_{22}O_{11}$) فإنني أقدم لك (342 gm) منه، هذا ونحسب عدد مولات أي مادة n

بمعرفة كتلتها (W) ووزن المول الواحد منها (M) أي (وزن الصيغة) وهكذا نجد إذن:

$$n = \frac{W}{M} = \frac{\text{كتلة المادة}}{\text{كتلة 1 مول}} \quad (\text{عدد المولات}) \qquad (1)$$

مثـــال: كم مولا من الكبريت تلزم للاتحاد مع (2 مول) من الحديد لتشكيل بيريت الحديد $Fe\,S_2$ ؟

الحـــــل :



$$Fe + 2\,S \longrightarrow Fe\,S_2$$

$$1\,mol \qquad 2\,mol$$

$$2\,mol \qquad x\,mol$$

$$x = \frac{(2\,mol)\times(2\,mol)}{(1\,mol)} = 4\,mol$$

وإذا أردنا حساب هذه الكمية بالجرام نجد:

وزن الكبريت اللازم للاتحاد مع 2 مول من الحديد أي مع (2×56 = 112 جرام) $(4\,mol)\left(\frac{32\,gm}{mol}\right) = 128\ gm$

بقي أن نذكر أن: كتلة 1 مول من الماء الصلب (الجليد) = كتلة 1 مول من الماء السائل = كتلة 1 مول من الماء الغازي (بخار)، وأن كلا منهما يحوي العدد نفسه من الجزيئات الحقيقية . إن 1.0 مول من أي غاز يحوي عدد أفوجادرو من الجزيئات الحقيقية (molecule) ويشغل هذا المول عند الشروط القياسية* حجما ثابتا مقداره $22.414\ L = 22414\ cm^3$.

---

* الشروط القياسية هي : الضغط = 1 atm ودرجة الحرارة = $0\ ^oC$. ويرمز لها STP وهي الأحرف الأولى من (Standard Temperature and Pressure)

10- التركيب المئوي (Percentage Composition)

النسبة المئوية لعنصر ما في مركب هي عدد جرامات العنصر الموجود في 100 جم من المركب . إنها من أهم التجارب المعملية في البحث الكيميائي بغرض تحديد صيغة المادة كيميائياً، ويتم ذلك بإحدى الخطوات التالية:

طريقة تحديد أبسط صيغة:

1- تحديد هوية العناصر الداخلة في تركيب جزئي المادة الكيميائية (بالتحليل الكيفي) .

2- إيجاد كتلة العنصر ومن ثم نسبته المئوية (بالتحليل الكمي) .

3- تحويل وزن العنصر إلى عدد مولات أو تحويل نسبته المئوية إلى نسبة مولية باستخدام الأوزان الذرية.

4- تعديل نسبة الذرات المحسوبة إلى عدد ذرات نسبي بحيث تمثل أعداداً صحيحة، لتحصل على أبسط صيغة (الصيغة الأولية) وهي تمثل أبسط نسبة لعدد ذرات المركب إلى بعضها .

5- تقسيم الأعداد إلى أصغر عدد للحصول على نسبة ارتباط للذرات مع التنويه إلى ضرورة قسمة هذه الأعداد بأصغر عدد ممكن حتى نحصل على أعداد صحيحة .

6- استخدام هذه الأرقام الصحيحة كدليل لكتابة الصيغة الأولية .

مثال: عينة من مركب كيميائي موجود في غاز البترول المسال كتلتها (2.4477 gm)، حللت عنصرياً فوجد أنها تحوي (2.000 gm) من الكربون و (0.4477 gm) من الهيدروجين، ماهي أبسط صيغة لهذا المركب ؟

حساب عدد مولات كل عنصر:

$$2.000\ \text{gm C} \times \left(\frac{1\ \text{mol C}}{12.01\ \text{gm C}}\right) = 0.1665\ \text{mol C}$$

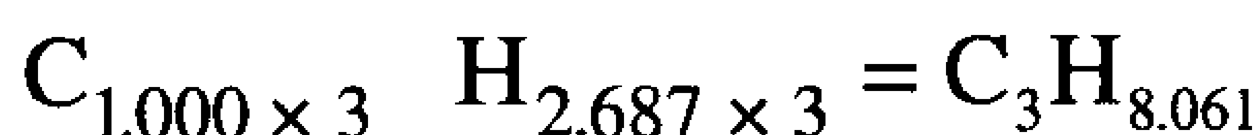
$$0,4477\ \text{gm H} \times \left(\frac{1\ \text{mol H}}{1\ \text{gm H}}\right) = 0.4441\ \text{mol H}$$

- كتابة رمز العنصر وتحته عدد مولاته: $C_{0.1666}\ \ H_{0.4477}$
- إيجاد نسبة الذرات إلى بعضها بالتقسيم على أصغر عدد (أي على 0.1665)

  نجد: $C_{1.000}\ \ H_{2.687}$.
- إن العدد 2.687 غير صحيح ولذلك نحاول ضرب نسبة الذرتين إلى بعضهما بالعدد نفسه وليكن مثلاً الرقم 2.0 نجد:



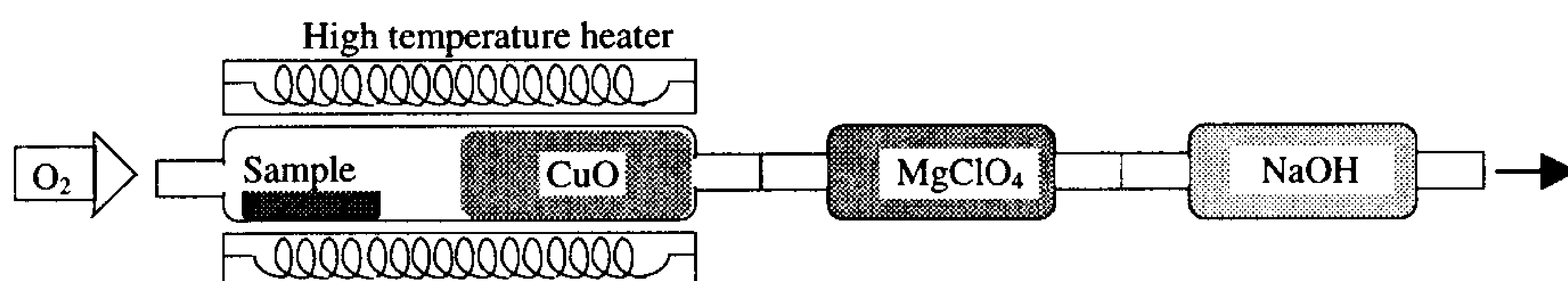
- بما أن ذرات H بقيت نسبتها 5.374 وهو عدد غير صحيح لذلك نحاول ثانية بالضرب بالعدد 3 بدلاً من (2) نجد:



- يمكننا بسهوله تدوير العـــدد الموجود على ذرة الهيدروجين لنحصـــل أخـيراً على أبسط صيغة وهي C_3H_8 وهو مركب معروف اسمه غاز البروبان ويستخدم كوقود .

11- حساب أبسط صيغة من تحليل نواتج الاحتراق:

يتـم حرق كمية من العينة المراد تحديد صيغتها الجزيئية (أو أبسط صيغة لـــها) في جهاز مشابه للشكل (2-1).



Combustion "train" for the analysis of carbon and hydrogen in organic compounds.

الشكل :(2-1) طريقة حرق العينة لتحليل الكربون والهيدروجين في المركبات العضوية .

حيث تحترق العينة كلياً وتتحول إلى CO_2 وبخار ماء وهكذا تتحول كل ذرات الكربون في العينة إلى CO_2 وكل ذرات الهيدروجين إلى H_2O،حيث يتم امتصاصهما ومن ثم وزنهما . إن كل 0.1 مول من الكربون ستتحول بالتأكيد إلى 0.1 مول من CO_2 . تتبع تقريباً نفس المراحل المذكورة في الفقرة (10).

مثـــال: عينة من مادة سائلة تبين أنها تحوي الكربون والهيدروجين والأكسجين كتلتها (0.5438 gm) أحرقت بالأكسجين النقي حتى آخرها فنتج: 1.039 gm من CO_2 و 0.6369 gm من الماء ماهي أبسط صيغة تجريبية للمركب .

الحـــل:

نقوم أولا بتحويل الوزن بالجرام إلى عدد مـولات بمعرفـة وزن H_2O, CO_2 كما يلي:

$$1{,}039\ \text{gm } CO_2 \times \left(\frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{44\ \text{gm } CO_2}\right) \times \left(\frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol } CO_2}\right) = 0.02361\ \text{mol C}$$

$$0{,}6369\ \text{gm } H_2O \times \left(\frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18\ \text{gm } H_2O}\right) \times \left(\frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol } H_2O}\right) = 0.07077\ \text{mol H}$$

نوجد الآن عدد جرامات الكربون والهيدروجين:

$$0.02361\ mol\ C \times \left(\frac{12\ gm\ C}{1\ mol\ C}\right) = 0.28336\ gm\ C$$

$$0.07077\ mol\ H \times \left(\frac{1\ gm\ H}{1\ mol\ H}\right) = 0.07077\ gm\ H$$

المجموع $(C+H) = 0.35413\ \text{gm}$

إن كتلة الأكسجين يحسب بالفرق:

كتلة العينة $= 0.54380\ \text{gm}$

مجموع كتلتي $(C + H) = 0.35413\ \text{gm}$

كتلة الأكسجين في العينة $= 0.18967\ \text{gm}$

نحسب الآن عدد مولات الأكسجين:

$$0.18967 \quad gm\,O \times \left(\frac{1\ mol\ \ O}{16\ \ gm\,O}\right) = 0.01185 \quad mol\ \ O$$

الصيغة هي : $C_{0.02361}\quad H_{0.07077}\quad O_{0.01185}$.

نقسم على أصغر عدد نجد: $C_{1.992}\quad H_{5.972}\quad O_{1.000}$.

إن النتيجة مقبولة ويمكن تدويرها إلى أعداد صحيحيه، فالمركب هو:

C_2H_6O وهي مادة الكحول الأثيلي .

12- حساب الصيغة الجزيئية (Molecular formulas)

الصيغة الجزيئية تعبر عن الصيغة الحقيقية أو الفعليـــة للمركـب أي العـدد الحقيقي وليس النسبي لعدد ذرات المركب في الجزئي وتساوي مضاعفـات أبسـط صيغه للمركب ولذلك يتوجب البحث عن عدد مرات التضاعف (n) والـذي يتـم حسابه من معرفة الوزن الجزيئي للمركب (يحدد هذا الوزن بطرق عديدة معروفـة وناجحة) .

$$n = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{وزن أبسط صيغة}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \ (2)$$

مثــال: يعد الستايرين مادة أولية لصنع بولمـير البولـي سـتايرين وأبسـط صيغـة له هي CH . حدد وزنه الجزيئي فوجد أنه (104 gm) . ماهي صيغتـه الجزيئية ؟

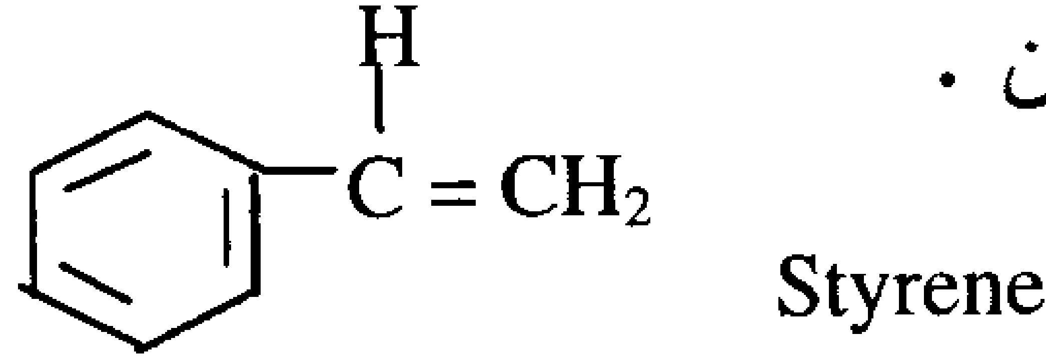
الحــل

- نحسب أولا وزن أبسط صيغة: $12 \times 1 + 1 \times 1 = 13 \quad gm$

- بما أن هذه النتيجة بعيده عن الوزن الجزيئي (104) لذلك نحسب عدد مرات التضاعف:

$$n = \frac{104\ \ gm}{13\ \ gm} = 8.00 \ .$$

∴ الصيــغة الحقيقــية أو الجزيئية للمــركب هي $(C\ H)_n$ أو $(CH)_8$ ويمكن أن تكتب هكذا C_8H_8 والتي يمكن تصوره كمركب أروماتي لقلة عدد ذرات الهيدروجين نسبة إلى الكربون .



Styrene

13- الناتج النظري والفعلي للتفاعل الكيميائي:(Theoritical and Actual yeild)

لندقق النظر في المعادلة التالية:



$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$$

نستطيع القول من وصف هذه المعادلـــة الموزونــة أن: 1 مــول مــن الكربــون يحترق مع1 مول من الأكسجين، ليعطي 1 مول من ثاني أكسيد الكربون .

أو نعــبر عــن ذلك بالكتلة فنقــول إن: 12 جم من الكربـــــون تحــترق مــــع $(16 \times 2gm)$ من الأكسجين ويتكون 44 جرام من ثنائي أكسيد الكربون .

تمثل المعادلة السابقة نوعية وكمية المواد المتفاعلـــة والناتجــة مــن الناحيــة النظرية، ووفقا لقانون بقاء المادة فإن النـــاتج النظري يجب أن لا يتعدى 44 جــم بالضبط وعلى هذا ومن الناحية النظرية فإن تفاعل 12 جم من الكربون مع 32 جم من الأكسجين سينتج عنه 44 جم من CO_2 وتكون الإنتاجية 100% . ولكن واقــع الحال يختلف، فالكربون مثلا يمكــن أن يحتــوي علــى شــوائب مــن الكــبريت والأكسجين يمكن أن يحتوي بعضا من النيتروجين وربما شوائب أخــــرى وهــذه الشوائب لن تنتج ثاني أكسيد الكربون ومن ثم فإن CO_2 الناتج غالبا ما يكون أقــل من 44 جم وخاصة إذا أخذنا بعين الاعتبار إمكانية تسرب بعضا منه لكونه غـــاز، وعليه فالناتج الفعلي (الحقيقي) سيكون أقل من 44 جم، فلو كـــان مثـــلا 40 جــم فنحسب النسبة المئوية للإنتاجية (y) كما يلي:

$$y = \left(\frac{\text{الناتج الفعلي}}{\text{الناتج النظري}} \right) \times 100 \qquad \text{.........................} \qquad (3)$$

$$y = \frac{40}{44} \times 100 = 90.91\ \%$$

14- المادة المحددة والمادة الزائدة (Limiting and excess reagent)

ننبه أولا إلى أن مثل هذه الحسابات لا تكون صحيحة إلا إذا كانت معادلة التفاعل موزونة بشكل صحيح لذلك من الضروري جدا قبل الشروع بالحساب تدقيق موازنة المعادلة: عند تفاعل مادة ما (A) مثلا مع أخرى (B) فإن التفاعل يمكن أن ينجز وفق الاحتمالات الثلاثة التالية للتفاعل على صورة



$$A + B \longrightarrow C + D$$

1- أن نخلط في وعاء التفاعل كمية من A تكفي تماما أو بالضبط للتفاعل مع كمية أخرى B وبحيث أنه عند نهاية التفاعل فإنه لا يوجد سوى نواتج التفاعل D و C فقط، أي تتفاعل كل المادة A مع كل المادة B .

2- أن ينجز التفاعل بخلط كمية ما من A وكمية زائدة من B، وفي هذه الحالة يتفاعل كل A مع ما يلزمه من B ويبقى بنهاية التفاعل ما زاد من B عن حاجة A بالإضافة إلى نواتج التفاعل D و C . وهنا تسمى المادة B بالمادة الزائدة، أما A فتسمى بالمادة المحددة لأنه بانتهائها يتوقف التفاعل فكمية A إذن هي التي تحدد التفاعل في هذه الحالة .

3- أن ينجز التفاعل بخلط كمية ما من B مع كمية زائدة من A وفي هذه الحالة تتفاعل كل المادة B مع الكمية اللازمة لها من A ويتبقى بنهاية التفاعل ما زاد من A عن حاجة B بالإضافة إلى نواتج التفاعل D و C . وتسمى في هذه الحالة B بالمادة المحددة و A بالمادة الزائدة .

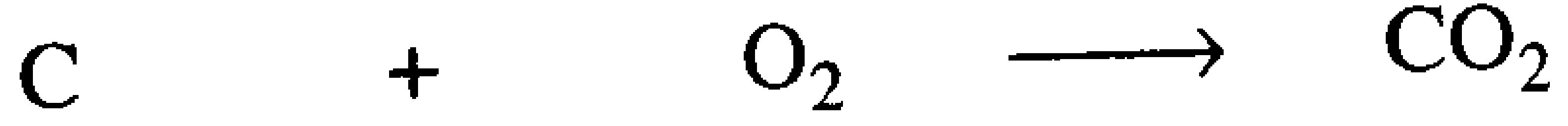
يمكن تحديد المادة الزائدة و المحددة في أي تفاعل بطريقتين هما:

آ - طريقة مقارنة عدد المولات: وفيها نحسب عدد مولات المادةA اللازمة للتفاعل مع B من معادلة التفاعل ثم نقارن هذه القيم مع عدد المولات التي خلطت للتفاعل فعلا ومنه نستنتج أي المادتين هي بزيادة فتكون الأخرى هي المحددة .

ب – طريقة مقارنة الكتلة الجرامية: نحسب كتلة المادة A بالجرام اللازمة للتفاعل نظرياً مع كتلة المادة B من معادلة التفاعل ثم نقارن هذه القيم مع الأوزان الداخلة (المخلوطة) في التفاعل فعلاً .

مثـــال: أحرقنا 12 جم كربون مع 50 جم أكسجين، بيِّن أيهما المـــادة المحـــددة والزائدة ؟ وما مقدار الزيادة ؟.

الحـــل: وفق الطريقه آ:



$$C \quad + \quad O_2 \longrightarrow CO_2$$

عدد مولات التفاعل وفقاً لمعادلة التفاعل الموزونة 1) 1 mol + 1 mol ⟶ mol

2) عدد المولات للمواد المخلوطة $\frac{12}{12} = 1.0 \text{ mol}$ $\frac{50}{32} = 1.56 \text{ mol}$

3) عدد المولات المواد المتفاعلة 1 mol 1.0 mol

(إن 1 مول من C يلزمه 1 مول من O_2)

4) بطرح (3) من (2) نجد لاشيء + 0.56

∴ واضح أن الكربون يستهلك بالكامل وأن الأكسجين هو الزائد .

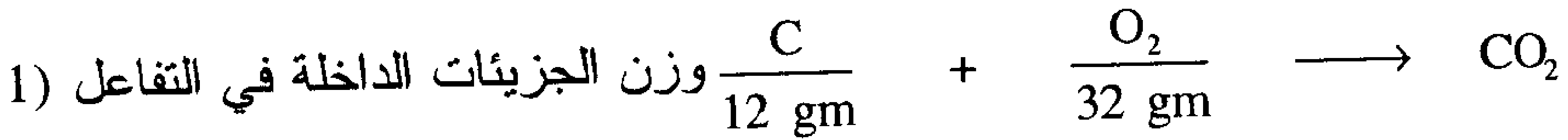
مقدار الزيادة = 0.56mol

$$= 0.56 \times 32 = 18.00 \text{ gm}$$

فنقول إن الكربون هو المادة المحددة وأن الأكسجين هو المادة الزائدة .

ومقدراها 0.56 مول أو 18.00 جرام .

الحـــل: وفق الطريقة ب:



1) وزن الجزيئات الداخلة في التفاعل $\frac{C}{12 \text{ gm}} + \frac{O_2}{32 \text{ gm}} \longrightarrow CO_2$

نظريا وفق المعادلة الموزونة

2) من وزن الأكسجين نحسب وزن الكربون اللازم للتفاعل معه $X_1(18.75)$ 50 gm ⟶ غير ممكن

3) من وزن الكربون يمكن أن نحسب وزن الأكسجين اللازم للتفاعل معه 12 $X_2(32)$ ⟶ ممكن

وزن الكربون اللازم للتفاعل مع50 gm أكسجين $X_1 = \frac{12 \times 50}{32} = 18,75gm$

نلاحظ هنا أنه يلزم 18.75gm من الكربون للتفاعل مـــع 50gm أكســجين ولكننا خلطنا في التفاعل 12gm كربون فقط، إذن سوف يتوقف التفاعل بانتـــهاء كمية الكربون المساوية 12gm ويبقى الأكسجين زائدا عن حاجة التفاعل ونحســب هذه الكمية من X_2 بافتراض تفاعل كل كمية الكربون (12gm) .

وزن الأكسجين اللازم للتفاعل مع 12gm كربون

$$gm\ X_2 = \frac{12 \times 32}{12} = 32$$

وهكذا نرى أن الأكسجين هو الزائد ومقدار الزيادة

مقدار الزيادة $= 50.0 - 32.0 = 18.00$ gm

مسائل محلولة في
المعادلة الكيميائية و الحساب الكيميائي

1-أوزن المعادلات التالية (معادلات الاتحاد)

(i) $C + O_2 \longrightarrow CO$

(ii) $S + O_2 \longrightarrow SO_3$

(iii) $Fe + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3$

(iv) $Au + Cl_2 \longrightarrow AuCl_3$

الحـــل:

(i) $C + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO$

(ii) $2\,S + 3\,O_2 \longrightarrow 2SO_3$

(iii) $4\,Fe + 3\,O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$

(iv) $2\,Au + 3\,Cl_2 \longrightarrow 2AuCl_3$

2-أوزن المعادلات التالية (تفاعل الإحلال)

(i) $Cr + HCl \longrightarrow CrCl_3 + H_2$

(ii) $Al + HgCl_2 \longrightarrow AlCl_3 + Hg$

(iii) $Al + Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + Fe$

(iv) $Zn + AgNO_3 \longrightarrow Zn(NO_3)_2 + Ag$

(v) $Ga + H_2SO_4 \longrightarrow Ga_2(SO_4)_3 + H_2$

الحـــل:

(i) $2\,Cr + 6\,HCl \longrightarrow 2\,CrCl_3 + 3\,H_2$

(ii) $2\,Al + 3\,HgCl_2 \longrightarrow 2\,AlCl_3 + 3\,Hg$

(iii) $2\,Al + Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 2\,Fe$

(iv) $Zn + 2\,AgNO_3 \longrightarrow Zn(NO_3)_2 + 2\,Ag$

(v) $2\,Ga + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow Ga_2(SO_4)_3 + 3\,H_2$

3-أوزن المعادلات التالية (تفاعلات التبادل المزدوج)

(i) $Fe(NO_3)_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow Fe_2(CO_3)_3 + NaNO_3$

(ii) $Na_3PO_4 + CaCl_2 \longrightarrow NaCl + Ca_3(PO_4)_2$

(iii) $Ba(NO_3)_2 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + NH_4NO_3$

(iv) $Al_2(SO_4)_3 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaSO_4 + Al(OH)_3$

(v) $FeCl_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow Fe_2(CO_3)_3 + NaCl$

(vi) $Ca(OH)_2 + H_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + H_2O$

(vii) $P_4O_{10} + H_2O \longrightarrow H_3PO_4$

(viii) $Na_2CrO_4 + AgNO_3 \longrightarrow Ag_2CrO_4 + NaNO_3$

(ix) $CuCO_3 + HClO_4 \longrightarrow Cu(ClO_4)_2 + CO_2 + H_2O$

(x) $Na_2CO_3 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,NaCl + CO_2 + H_2O$

الحــــل:

(i) $2\,Fe(NO_3)_3 + 3\,Na_2CO_3 \longrightarrow Fe_2(CO_3)_3 + 6\,NaNO_3$

(ii) $2\,Na_3PO_4 + 3\,CaCl_2 \longrightarrow 6\,NaCl + Ca_3(PO_4)_2$

(iii) $Ba(NO_3)_2 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2\,NH_4NO_3$

(iv) $Al_2(SO_4)_3 + 3\,Ba(OH)_2 \longrightarrow 3\,BaSO_4 + 2\,Al(OH)_3$

(v) $2\,FeCl_3 + 3\,Na_2CO_3 \longrightarrow Fe_2(CO_3)_3 + 6\,NaCl$

(vi) $3\,Ca(OH)_2 + 2\,H_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6\,H_2O$

(vii) $P_4O_{10} + 6\,H_2O \longrightarrow 4\,H_3PO_4$

(viii) $Na_2CrO_4 + 2\,AgNO_3 \longrightarrow Ag_2CrO_4 + 2\,NaNO_3$

(ix) $CuCO_3 + 2\,HClO_4 \longrightarrow Cu(ClO_4)_2 + CO_2 + H_2O$

(x) $Na_2CO_3 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,NaCl + CO_2 + H_2O$

4- تنتج الأمونيا (NH_3) (وتسمى أيضاً غاز النشادر) من اتحاد عنصري الهيدروجين والنتروجين، هل تعتبر المعادلة التالية مقبولة لتمثيل التفاعل المذكور ؟ . وضح إجابتك . $3H_2 + N \longrightarrow 2NH_3$

الحل:

النيتروجين يتواجد في الهواء بشكل جزيء (N_2) وهكذا يدخل في التفاعل لذلك يجب أن تكون المعادلة بالشكل: $3H_2 + N_2 \longrightarrow 2NH_3$

5- اكتب المعادلات الموزونة للتفاعلات التالية، آخذاً في الحسبان أن صيغة العناصر تكتب كما يلي: $Na\ ,\ Cl_2\ ,\ H_2\ ,\ O_2\ ,\ N_2$

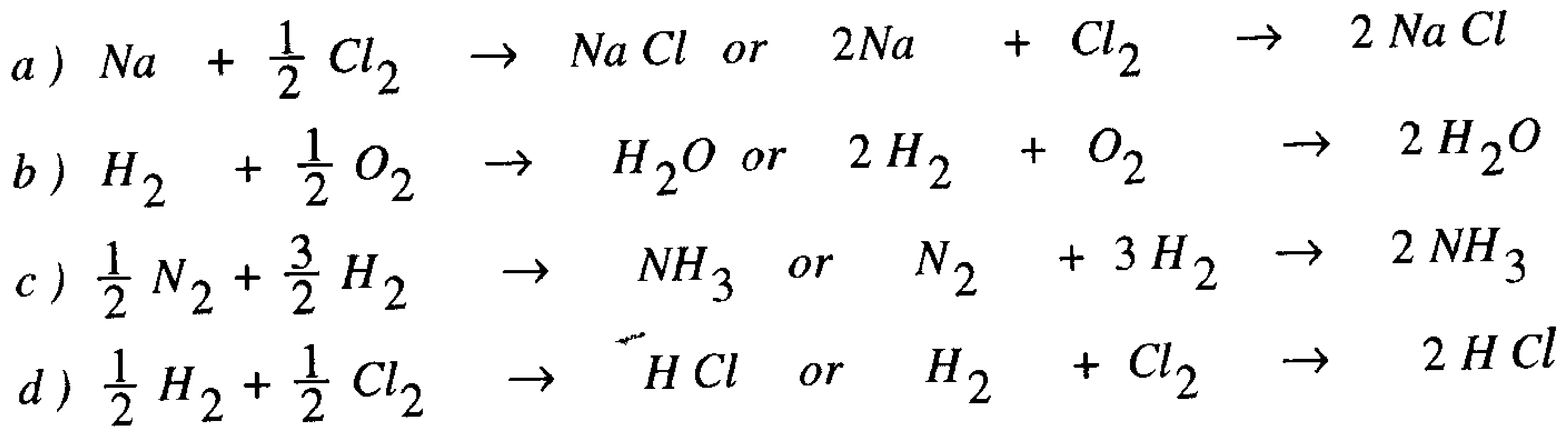
a) تفاعل الصوديوم مع الكلور لتشكيل كلوريد الصوديوم NaCl .

b) تفاعل الهيدروجين مع الأكسجين لتشكيل الماء H_2O .

c) تفاعل النيتروجين مع الهيدروجين لتشكل 1.0 مول من الأمونيا .

d) تفاعل الهيدروجين مع الكلور لتشكيل كلوريد الهيدروجين HCl .

الحل:



a) $Na + \frac{1}{2} Cl_2 \rightarrow NaCl$ or $2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$

b) $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ or $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

c) $\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 \rightarrow NH_3$ or $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$

d) $\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Cl_2 \rightarrow HCl$ or $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$

6 -a) في تجربة ما تفاعل (2.50 gm) من القصدير (Sn) مع الكلور لتكوين (3.99 gm) من كلوريد القصدير .كم جراماً من الكلور استخدم في التفاعل ؟

b) في تجربة أخرى وعند شروط مختلفة تفاعل (4.64 gm) من القصدير(Sn) مع الكلور فتكون (10.18 gm) من كلوريد القصدير وكان هذا المركب يختلف عن الأول فقرة (a) . كم جراماً من الكلور لزم للتفاعل ؟

c) بين أن هذه الكتل المتفاعلة من القصدير والكلور تتفق مع قانون النسب المتضاعفة .

الحل: حيث إن الناتج هو مادة واحدة فكتلته هو مجموع كتل المادتين المتفاعلتين

Sn	Cl
2.5	(3.99-2.5) = 1.49

∴ الإجابة على الفقرة (a) من السؤال وهو كم جراماً من الكلـــور يســتخدم فـــي التفاعل والإجابة هو أن هذه الكمية من الكلور هي 1.49 gm ؟

(b

Sn	Cl
4.64	10.18-4.64) = 5.54

∴ الإجابة على الفقرة (b) من السؤال أن كمية الكلور المستخدمة في التفــاعل = 5.54gm من المعلومات المتوفرة لدينا في الفقرتين (a,b) نســتطيع أن نحسـب الصيغة الجزيئية للمركب الناتج في كلتا الحالتين من كتلة المادتين الداخلتيــن فــي تركيب هذا الناتج .

(a)

Sn	Cl
$\frac{2.5}{118.7}$	$\frac{1.49}{35.5}$
$\frac{0.0211}{0.0211}$	$\frac{0.042}{0.0021}$
1	2

∴ صيغة المركب هي $SnCl_2$

Sn	Cl
$\frac{4.64}{118.7}$	$\frac{5.54}{35.5}$
$\frac{0.0391}{0.0391}$	$\frac{0.01561}{0.0391}$
1	3.99

∴ صيغة المركب هي $SnCl_4$

	Sn	Cl	(c
(a	2.5	1.49	
(b	4.64	5.54	

بتوحيد كتلة Sn عند 2.5 في المركبين

4.64	5.54
2.5	X

$$\text{كتلة الكلور } X = \frac{2.5 \times 5.54}{4.64} = 2.98\,gm$$

كمية الكلور المختلفة التي تتحد مع كتلة ثابتة من القصدير وقدرها 2.5gm هي 1.49: 2.98 أي 2:1 وهو مايتفق مع قانون النسب المتضاعفة

7- a) في تجربة ما تفاعل (5.00 gm) من النيتروجين مع الأكسجين لتكوين (10.71 gm) من أكسيد النيتروجين (مادة ملوثه للهواء الجوي)، كم جراماً من الأكسجين لزم للتفاعل ؟

b) في تجربه أخرى وتحت شروط مختلفة تفاعل (3.00 gm) من النيتروجين مع الأكسجين لتكوين (9.85 gm) من أكسيد نيتروجين آخر(مركب آخر ملوث للهواء)، فكم جراماً من الأكسجين لزم للتفاعل؟.

c) باستخدام المعلومات في (a . b) احسب كم جراماً من الأكسجين تتحد مع (1.00 gm) من النيتروجين لتكوين المركب الأول(a) ولتكوين المركب الثاني(b) .

d) هل تعطي نسبة كميتا الأكسجين المرتبطتين مع كمية ثابتة من النيتروجين (في a , b) أعداد بسيطة صحيحة وهل تتفق مع قانون النسب المتضاعفة ؟

الحل:



N_2 + O_2 ⟶ أكسيد النيتروجين

5.00 gm   10.71gm

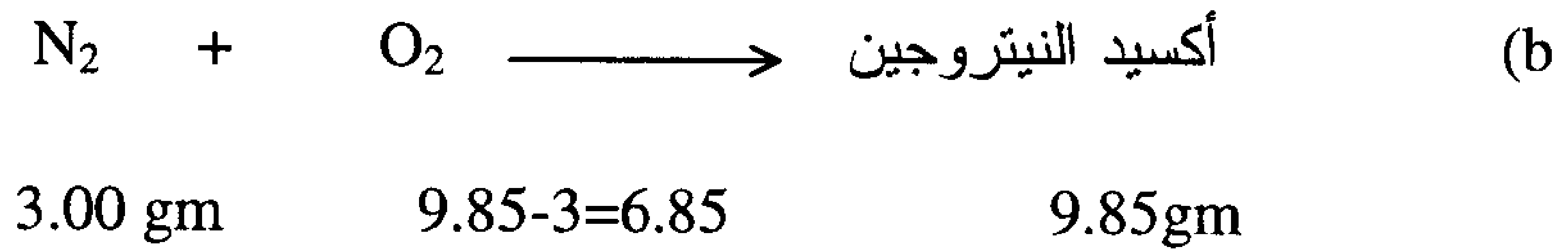
∴ كتلة الأكسجين التي تفاعلت $10.71 - 5.00 = 5.71\,gm$

وهو المطلوب في الفقرة (a)

من كتلة النيتروجين والأكسجين المتفاعلة فعلاً نستطيع أن نصل إلى نـــوع أكســـيد النيتروجين الناتج

N	O
$\frac{5.00}{14}$	$\frac{5.71}{16}$
0.357	0.357
1	1

∴ أكسيد النيتروجين الناتج هو أكسيد النيتريك (NO) .



b) $N_2 + O_2 \longrightarrow$ أكسيد النيتروجين

3.00 gm   9.85-3=6.85   9.85gm

من هذه الكتل نستطيع أن نصل إلى نوع أكسيد النيتروجين الناتج

N	O
$\frac{3.00}{14}$	$\frac{6.85}{16}$
$\frac{0.2143}{0.2143}$	$\frac{0.4281}{0.2143}$
1	1.998

أكسيد النيتروجين الناتج هو ثاني أكسيد النيتروجين NO_2

c) من (a) و(b) نجد أن مركبي النيتروجين الناتجين هما NO_2 & NO

∴ نحسب كميـــة الأكســـجين المختلفـــة التـــي تتحـــد مـــع كتلـــة ثابتـــة مـــن النيتروجين (14gm) هي

32:16 أي 2 :1

∴ هي نسبة عددية بسيطة وتتفق مع قانون النسب المتضاعفة .

8 – ماوزن الصيغة (M) أو كتلة المول للمركبات التالية ؟

a) كربونـــــات الصوديـــــوم Na_2CO_3 ؛ b) ربـــــاعي بـــــورات الامونيوم $(NH_4)_2B_4O_7$

c) سيكلمات الكالسيوم $Ca(C_6H_{12}NSO_3)_2$

الحـــــل:

a) $M = 2\ Na + 1\ C + 3\ O$
$= 2\times 23 + 1\times 12 + 3\times 16 = 106 \quad gm/mol$

b) $M = 2\ N + 8\ H + 4\ B + 7\ O$
$= 2\times 14 + 8\times 1 + 4\times 10.81 + 7\times 16$
$= 28 + 8 + 43.24 + 112 = 191.24\ gm/mol$

c) $M = 1Ca + 12\ C + 24\ H + 2N + 2\ S + 6O$
$= 40 + 12\times 12 + 24 \times 1 + 2 \times 14 + 2\times 32 + 6\times 16$
$= 40 + 144 + 24 28 + 64 + 96 = 396\ gm/mol$

9 – ما كتلة (0.10 مول) من كل مادة ذكرت في المسألة (8) ؟

الحـــــل:

a) $W = (0.10\ mol)\left(106 \frac{gm}{mol}\right) = 10.6\ gm$

b) $W = (0.10\ mol)\left(191.24 \frac{gm}{mol}\right) = 19.12\ gm$

c) $W = (0.10\ mol)\ (396\ gm/mol) = 39.6\ gm$

10- ثنائي فوسفات الأمونيوم $(NH_4)_2HPO_4$ سماد يصنع من الفوسفات الخـــام والأمونيا ويستخدم كمصدر للنيتروجين والفسفور. كم جراماً يوجـــد فـــي6.26 مول من هذه المادة ؟

الحـــل:

كتلة المول $M = 2\ N + 9\ H + 1\ P + 4\ O$

$= 2 \times 14 + 9 \times 1 + 1 \times 31 + 4 \times 16$

$= 28 + 9 + 31 + 64 = 132\ gm/mol$

$$W = (6.26\ mol) \times 132\ \frac{gm}{mol} = 826.32\ gm$$

11 - بيربورات الصوديوم $Na\,BO_3$ تستخدم كمبيض في غسيل الثياب البيضاء اللون وتعمل عن طريق انطلاق الأكسجين الذي له قدره على التبييض .
كم جراماً من بيربورات الصوديوم يوجد في 4.65 مول ؟

الحـــــل:

$M = 1\ Na + 1\ B + 3\ O$

$= 1 \times 23 + 1 \times 10.81 + 3 \times 16 = 81.81\ gm/mol$

$W = (4.65\ mol) \times (81.81\ gm/mol) = 380.42\ gm$

12- كم مولاً يوجد في 90 جراماً من الماء ؟

الحـــــل: عدد المولات = كتلة المادة (W) ÷ كتلة المول الواحد (M)

$$n = \frac{W}{M} = \frac{90}{18} = 5\ mol$$

13- كم مولاً يوجد في 171 جرام من السكروز (سكر الطعام) $(C_{12}H_{22}O_{11})$؟

$M = 342\ gm/mol$

$$n = \frac{W}{M} = \frac{171}{342} = 0.5\ mol$$

14 – كبريتات الأمونيوم $(NH_4)_2SO_4$ هي أحد أنواع الأسمدة الواسعة الاستعمال . احسب عدد الجرامات التي يحتويها 35.8 مول من هذه المادة، وعدد الجزيئات وعدد ذرات كل عنصر ثم احسب النسبة المئوية لكل عنصر في هذا المركب .

الحل: نحسب الكتلة المولية (الوزن الجزيئي الجرامي M) لهذا المركب كمايلي:

$$M = 18 \times 2 + 32 + 16 \times 4 = 132 \quad gm/mol$$
$$W = n \, . \, M = 35.8 \times 132 = 4725.6 \quad gm$$

المادة $(NH_4)_2SO_4$	N	H	S	O
132	28	8	32	64
100	X	Y	Z	D
النسبة المئوية (%)	21.2	6.06	24.24	48.48

عدد الجزيئات = $35.8 mol \times \frac{6.23 \times 10^{23} molecule}{mol} = 2.156 \times 10^{25} molecule$

عدد ذرات النيتروجين (N) = $2.156 \times 10^{25} \times 2$

عدد ذرات الهيدروجين (H) = $2.156 \times 10^{25} \times 8$

عدد ذرات الكبريت (S) = $2.156 \times 10^{25} \times 1$

عدد ذرات الأكسجين (O) = $2.156 \times 10^{25} \times 4$

حسبت النسبة المئوية لكل عنصر في هذا المركب على أساس أن 132 جرام منه يحوي مثلاً 28 جرام نيتروجين فتكون النسبة المئوية للنيتروجين هي:

$$\left.\begin{matrix} 132 & 28 \\ 100 & X \end{matrix}\right\} \qquad X = 100 \times \frac{28}{132} = 21.2\%$$

15 – احسب كتلة الزنك (الخارصين) اللازم إضافة إلى 1.95 كجم من النحـــــاس لتكوين سبيكة من البرونز (Brass) تتكون من 35% زنك و 65% نحاس .

الحـــــــل:

نفرض أن كتلة السبيكة المطلوبة من البرونز هو x كجم، فيكون:

كتلة النحاس في السبيكة $= \left(\frac{65}{100}\right).x = 0.65\ x$

وبما أن كتلة النحاس = 1.95 كجم فيكون :

كتلة السبيكة بالكجم $0.65\ x = 1.95$

$x = 3.00$

كتلة الزنك المطلوب كجم $3.00 - 1.95 = 1.05$

وندقق حساباتنا بحساب كتلة النحاس والزنك على أساس كتلة السبيكة، نجد

كتلة النحاس في السبيكة : $(3\ kg)\left(\frac{65}{100}\right) = 1.95\ kg$

كتلة الزنك في السبيكة : $(3\ kg)\left(\frac{35}{100}\right) = 1.05\ kg$

المجموع 3.00 kg

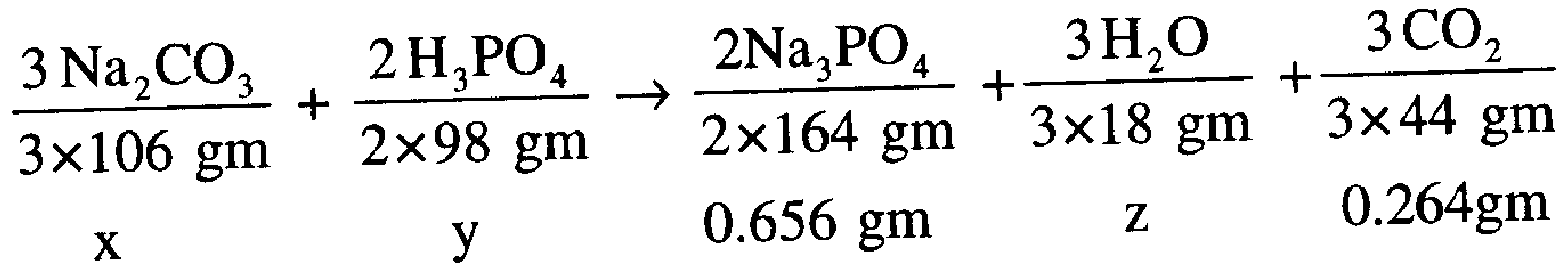
16– لدى تفاعل كربونات الصوديوم مع حمض الفسفوريك،وجـــــد أنـــه تكــون (0.656 gm) من فوسفات الصوديوم و (0.264 gm) من ثاني أكسيد الكربون بفرض أنه لاتوجد كميات زائدة من المواد المتفاعلــــة وأن إنتاجيـــة التفـــاعل (100 %).احسب كتلة المواد المتفاعلة الداخلة في هذا التفاعل وكتلـــة المـــاء.

الحـــــــل:

نكتب معادلة التفاعل ثم نوازنها، وبعد ذلك نحسب المطلوب بإحدى الطريقتيـن التاليتين:

آ) باستخدام كتل المواد المتفاعلة والناتجة:

نضع تحت كل صيغة وزنها بالجرامات منتبهين لعدد المولات مستفيدين من كتلـــة CO_2 أو فوسفات الصوديوم:



$$\frac{3\,Na_2CO_3}{3\times106\ gm} + \frac{2\,H_3PO_4}{2\times98\ gm} \rightarrow \frac{2Na_3PO_4}{2\times164\ gm} + \frac{3\,H_2O}{3\times18\ gm} + \frac{3\,CO_2}{3\times44\ gm}$$

$$x \qquad\qquad y \qquad\qquad 0.656\ gm \qquad\qquad z \qquad\qquad 0.264gm$$

جرام كتلة كربونات الصوديوم $x=\frac{3\times106\times0.656}{2\times164}=0.636\ gm$

جرام كتلة حمض الفوسفوريك $y=\frac{2\times98\times0.656}{2\times164}=0.392\ gm$

جرام كتلة الماء الناتج $z=\frac{0.656\times3\times18}{2\times164}=0.108gm$

* لاحظ أنك تحصل على نفس النتائج فيما لو استخدمت كتلـــة $(0.264gm)CO_2$ بدلاً من فوسفات الصوديوم باتباع هذه الطريقة .

ب) باستخدام حساب عدد مولات المواد المتفاعلة أو الناتجـــة بالاســتفادة مــن العلاقات المولية التي توضحها المعادلة الموزونة، وأن:

(n) عدد مولات المادة = كتلة المادة بالجرام ÷ الوزن الجزيئي الجرامي لمول واحد

$$n_{Na_3PO_4}=\frac{0.656\ gm}{164\ gm/mol}=4\times10^{-3}\ mol$$

$$n_{CO_2}=\frac{0.264\ gm}{44\ gm/mol}=6.0\times10^{-3}\ mol$$

من المعادلة الموزونة نلاحظ أن عدد مــولات CO_2 , H_2O , Na_2CO_3 متساوٍ ويساوي 6.0×10^{-3} مول . وأن عدد مولات فوسفات الصوديــوم يســاوي عدد مولات حمض الفسفوريك ويساوي 6.0×10^{-3} مول .

∴كتلة كربونات الصوديوم = (6×10^{-3} مول) × (106) = 0.636 جرام.

∴ كتلة الماء = $(6 \times 10^{-3}$ مول$) \times (18) = 0.108$ جرام .

∴ كتلة حمض الفسفوريك = $(4 \times 10^{-3}$ مول$) \times (98) = 0.392$ جرام

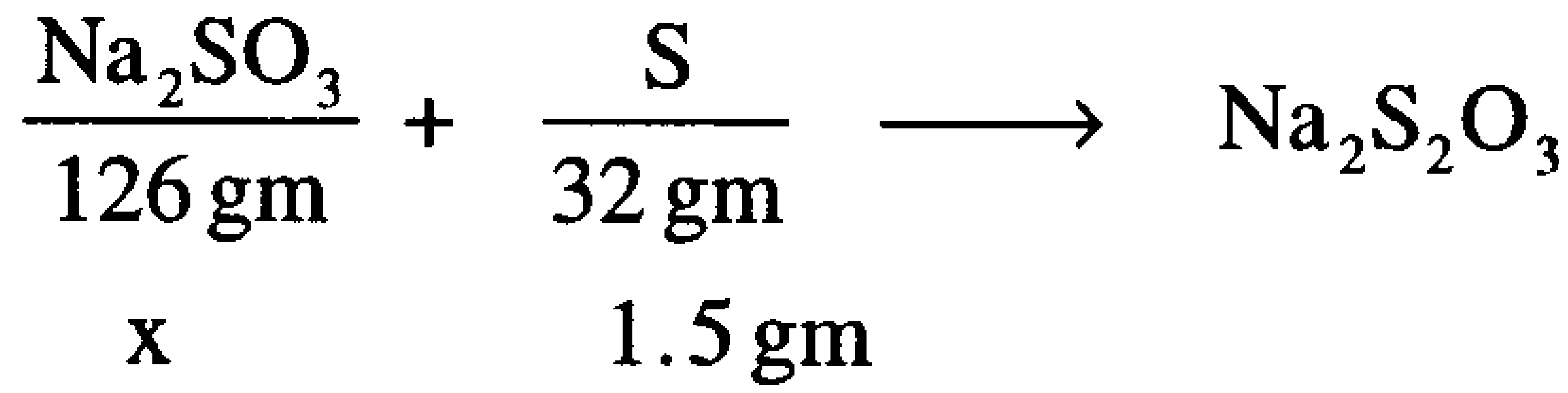
17- خليط من كبريتيت وكبريتات الصوديوم كتلته 7.0 جرام، أذيب في الماء وسخن مع 1.50 جرام من الكبريت الذي تفاعل بكامله مع كبريتيت الصوديوم حيث تكونت ثيوكبريتات الصوديوم وفقاً التفاعل:



$$Na_2SO_3 + S \longrightarrow Na_2S_2O_3$$

احسب كتلة كل من كبريتات وكبريتيت الصوديوم في الخليط الأصلي .

الحل: باعتبار أن الكبريت تفاعل بكامله، نستفيد من كتلته المعروفة لحساب كتلة كبريتيت الصوديوم .



$$\frac{Na_2SO_3}{126\,gm} + \frac{S}{32\,gm} \longrightarrow Na_2S_2O_3$$

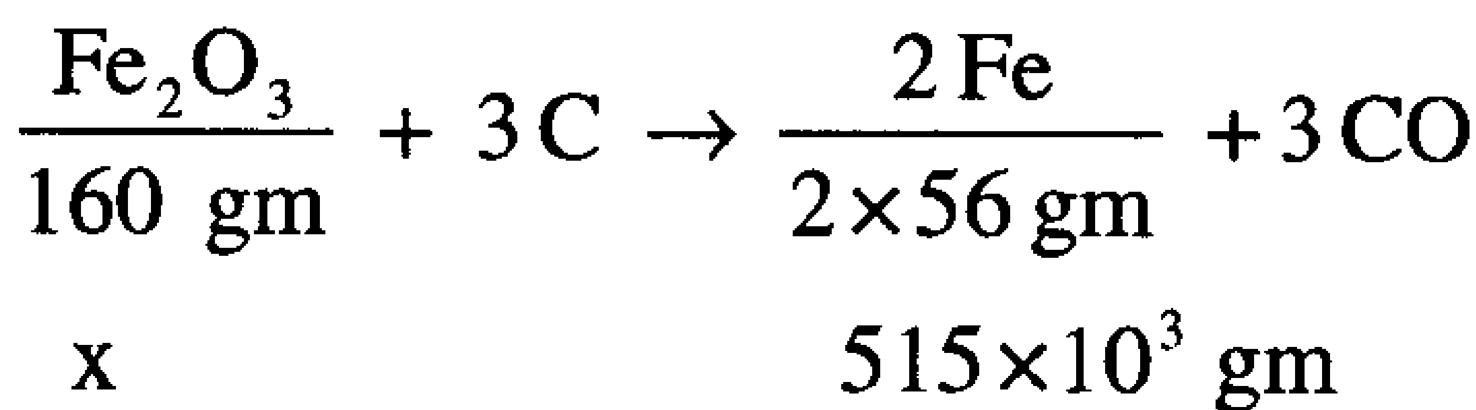
$$x \qquad\qquad 1.5\,gm$$

كتلة كبريتيت الصوديوم في الخليط $x = \frac{126 \times 1.50}{32} = 5.91\ \ gm$

كتلة كبريتات الصوديوم في الخليط $= 7.0 - 5.91 = 1.09gm$

18- عينة من خام الحديد غير النقي (تحوي Fe_2O_3 بالإضافة إلى الشوائب) كتلتها طن واحد (1000 kg).لدى حرقها بزيادة من الكربون نتج (515 kg) من الحديد النقي . أوجد نسبة Fe_2O_3 بالوزن في عينة الحديد الخام .

الحل:



$$\frac{Fe_2O_3}{160\ \ gm} + 3\,C \rightarrow \frac{2\,Fe}{2 \times 56\,gm} + 3\,CO$$

$$x \qquad\qquad 515 \times 10^3\ gm$$

$$x = \frac{160 \times 515 \times 10^3}{2 \times 56} = 735714.30\ \ gm = 735.70\ \ kg$$

نسبة Fe_2O_3 (% وزناً) $100 \times \frac{735.70}{1000} = 73.57\%$

19- خليط من كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) وكبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) كتلته (10 gm) . أضيف إليه زيادة من حمض الهيدروكلوريك، فنتج 2.62 جرام من CO_2، أوجد كتلة كل من كربونات وكبريتات الصوديوم في الخليط .

الحل:

لا يتفاعل حمض الهيدروكلوريك مع كبريتات الصوديوم بينما يتفاعل مع كربونات الصوديوم فقط ووفقاً لمعادلة التفاعل لو فرضنا كتلة Na_2CO_3 في الخليط (X –gm) وبمعلومية كتلة CO_2 الناتجة نحصل على قيمة (X) وتكون كتلة كبريتات الصوديوم تساوي (10 –X)gm

$$\underset{\substack{106\ g \\ x}}{Na_2CO_3} + 2\,HCl \rightarrow 2\,NaCl + H_2O + \underset{\substack{44\ gm \\ 2.62\,gm}}{CO_2}$$

كتلة كربونات الصوديوم بالجرام $x = \frac{106x2.62}{44} = 6.31\,gm$

∴ وزن كبريتات الصوديوم $10.00 - 6.31 = 3.69\ gm$

20- عينة من كربونات الكالسيوم غير النقية كتلتها (100 gm) وتحتوي على98 % وزناً من $(CaCO_3)$ تفاعلت مع حمض الكبريتيك المخفف (كثافته النسبية = 1.29 وتركيزه 27.3 % وزناً) . احسب:

1) حجم حمض الكبريتيك المخفف اللازم لإتمام التفاعل .

2) كتلة كبريتات الكالسيوم الناتجة .

3) حجم CO_2 الناتج عند الدرجة 20 °C والضغط 755 مم زئبق .

الحل:

1) حجم حمض الكبريتيك المخفف اللازم لإتمام التفاعل .

كتلة كربونات الكالسيوم النقية = 100 جرام × $\frac{98}{100}$ = 98 جرام $(CaCO_3)$.

عدد مولات $CaCO_3$ $\quad 98\ gm \times \frac{1\ mol}{100\ gm} = 0.98\,mol$

التفاعل مع حمض الكبريتيك يتم وفق المعادلة:



$$CaCO_3 \ + \ H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + CO_2 + H_2O$$

1.0 mol   1.0 mol   1.0mol

∴عدد مولات H_2SO_4 اللازمة للتفاعل مع 0.98 مول من $CaCO_3 = 0.98$ مول.

كتلة حمض الكبريتيك = 0.98 مول × $\frac{98gm}{1mol}$ = 96,04 جم .

كثافة حمض الكبريتيك = كثافته النسبية × كثافة الماء .

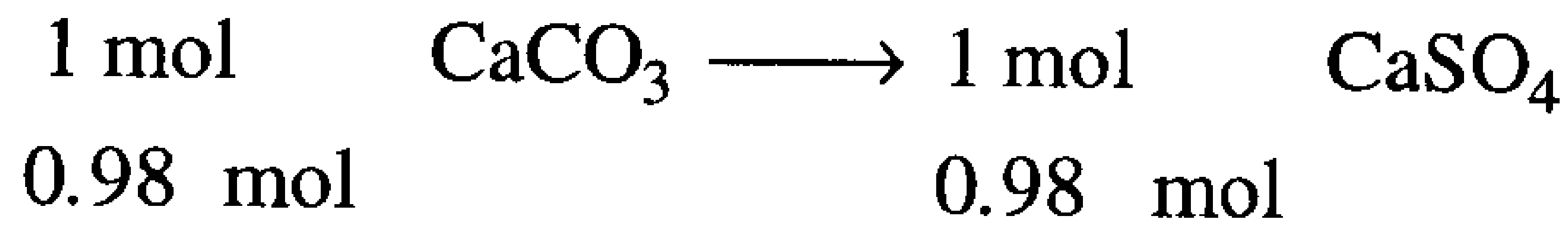
= $1.29x\ 1gm/cc = 1.29gm/cc$

كتلة 1 سم^3 من حمض الكبريتيك = $1cm^3 \times \frac{1.29\,gm}{1cm^3}$ = 1.29 جم .

كتلة H_2SO_4 في 1 سم^3 من الحمض المخفف = $1.29gm \times \frac{27.3}{100}$ = 0.352 جم/سم^3.

1) حجم حمض الكبريتيك المخفف = $\frac{96.04}{0.352}$ = 272.84 سم^3 .

2) كتلة كبريتات الكالسيوم الناتجة:



1 mol $CaCO_3$ $\longrightarrow$ 1 mol $CaSO_4$

0.98 mol   0.98 mol

∴ كتلة كبريتات الكالسيوم الناتجة = 0.98 مول × $\frac{136}{1}$ = 133.28 جم .

3) حجم ثاني أكسيد الكربون الناتج

من المعادلة الموزونة وجدنا أن: عدد مولات CO_2 = 0.98 مول . حيث=عـــدد مولات ($CaCO_3$) .

حجم CO_2 عند (STP) = 0.98 مول × (22.4 لتر/مول) = 21.95 لتر .

ولحساب حجم الغاز عند الشروط المطلوبة في السؤال، ننقل الغــاز مــن الحالــة الابتدائية إلى الحالة النهائية (المطلوبة) .

$$\frac{P_1 V_1}{T_1}=\frac{P_2 V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{(1\,atm)(21.95\ L)}{273}=\frac{\left(\frac{755}{760}\,atm\right)(V_2)}{293\,K}$$

$$V_2=\frac{(1atm)(21.95L)\times 293K}{(0.993atm)(273K)}$$

$$V_2=\frac{1\times 21.95L\times 293}{273\times 0.993}=23.72\,L$$

أو يمكن حساب حجم الغاز عند الشروط المطلوبة مباشــرة مــن قــانون الغازات العام ($PV = nRT$) باعتبار عدد مولات الغاز (0.98) ونجد:

$$V=\frac{n\,R\,T}{P}=\frac{(0.98mol)(0.0821Latm)(293K)}{0.993atm\quad mol.K}=23.74\ \ L$$

21– خليط يحتوي على 26 % من كربونات المغنيسيوم($MgCO_3$) وعلى74 % من هيدروكسيد المغنيسيوم $Mg(OH)_2$. احسب كتلة حمض الــهيدروكلوريك اللازم لإذابة 140 جم من هذا الخليط .

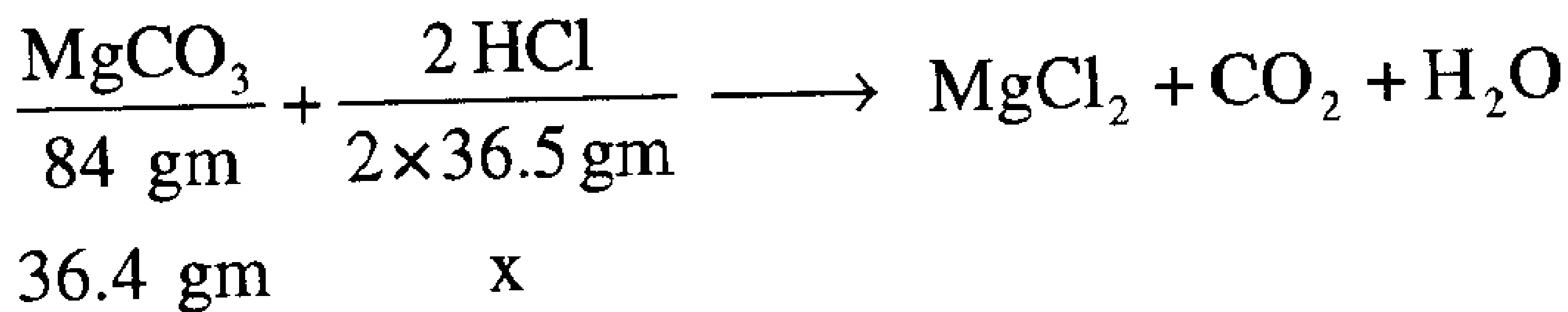
الحــــل:

كتلة $MgCO_3$ في العينــــــة = $140gm \times \frac{26}{100} = 36.4$ جم .

كتلة $Mg(OH)_2$ في العينة = $140gm \times \frac{74}{100} = 103.6$ جم .

تتفاعل كل من كربونات وهيدروكسيد المغنيسيوم مع HCl كما يلي:

آ) الكربونات:

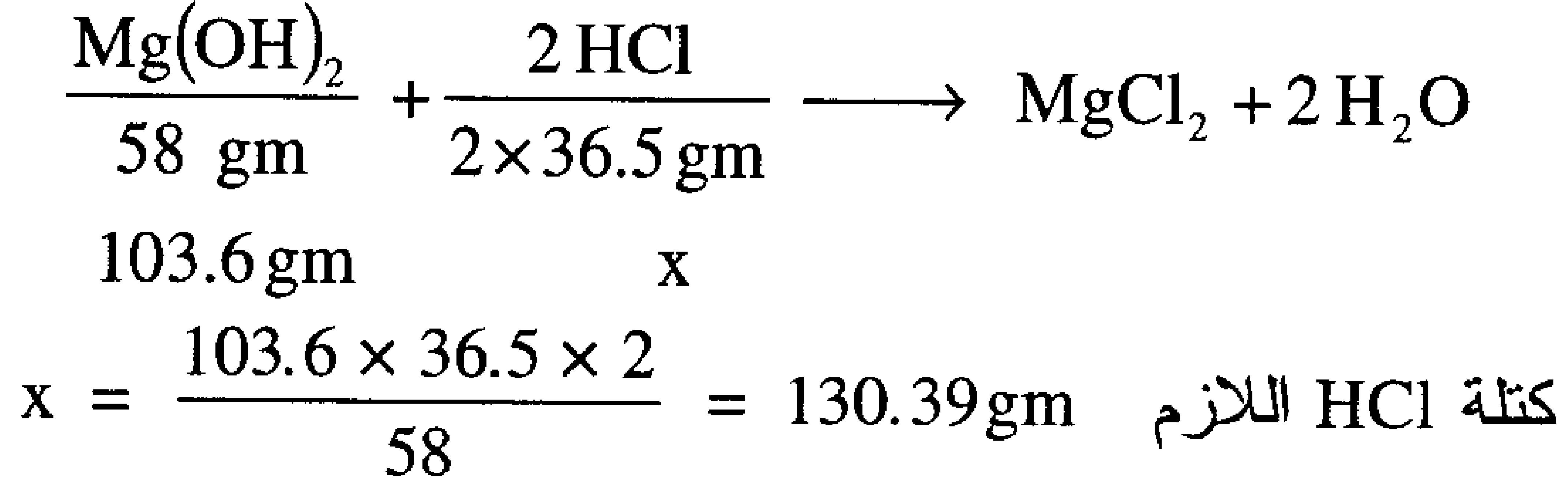


$$\underset{84\ gm}{MgCO_3}+\underset{2\times 36.5\,gm}{2\,HCl}\longrightarrow MgCl_2+CO_2+H_2O$$

$36.4\ gm \qquad x$

$$x = \frac{36.4 \times 2 \times 36.5}{84} = 31.63gm$$ كتلة HCl اللازم

ب) الهيدروكسيد:



$$\frac{Mg(OH)_2}{58\ gm} + \frac{2\,HCl}{2\times36.5\,gm} \longrightarrow MgCl_2 + 2\,H_2O$$

$103.6\,gm$ x

$$x = \frac{103.6 \times 36.5 \times 2}{58} = 130.39gm$$ كتلة HCl اللازم

∴ كتلة HCl اللازم لإذابة الخليط = 31.63 + 130.39 = 162.02 جم .

22- خليط من كلوريد الكالسيوم ($CaCl_2$) وكلوريد البوتاسيوم (KCl) كتلته0.75 جرام تفاعل مع زيادة من نترات الفضة ($AgNO_3$) حتى تم ترسيب كل الكلور في العينة على صورة كلوريد فضة (AgCl) كتلته 1.75 جرام. احسب النسبة المئوية لكلوريد البوتاسيوم في الخليط.

الحــــل:

نفرض إن كتلة $CaCl_2 = x$ ، ∴ $KCl = 0.75 - x$ كتلة معادلة التفاعل



$$CaCl_2 + 2\,AgNO_3 \longrightarrow 2\,AgCl + Ca(NO_3)_2 \quad \cdots\cdots (1)$$



$$KCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl + KNO_3 \quad \cdots\cdots (2)$$

من المعادلة (1) نجد كمية كلوريد الفضة الناتج من تفاعل كلوريد الكالسيوم ومــن المعادلة (2) نجد كمية كلوريد الفضة الناتج من كلوريد البوتاسيوم



$$CaCl_2 + 2\,AgNO_3 \longrightarrow 2\,AgCl + Ca(NO_3)_2$$

110.986 $2(143.32)$

$x\ gm$ $x'\ gm$

$$x' = \left(\frac{286.64}{110.986}\right)x$$



$$KCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl + KNO_3$$

74.553 143.32

$0.75 - x$ x''

$$x'' = \left(\frac{0.75 - x}{74.553}\right)143.32$$

كتلة كلوريد الفضة الكلي = كتلة كلوريد الفضة الناتج من التفاعل (1) + كتلة كلوريد الفضة الناتج من التفاعل (2)

$$1.75gm = \left(\frac{286.64}{110.986}\right)x + \frac{(0.75 - x)143.32}{74.553}$$

$$= 74.553(286.64)x + 110.986[(0.75 - x)143.32] = 1.75(110.986)(74.553)$$

$$21369.87\ x + 11929.88 - 15906.15\ x = 14480.09$$

$$2550.21 = 5463.72x$$

$$x = \frac{2550.21}{5463.72} = 0.4667\ gm$$

كتلة كلوريد البوتاسيوم = كتلة الخليط − كتلة كلوريد الكالسيوم

$$= 0.75 - 0.4667$$

= 0.2833 جم

النسبة المئوية لكلوريد البوتاسيوم في الخليط

$$= \frac{0.2833\ gm}{0.75\ gm} \times 100$$

= 37.77 %

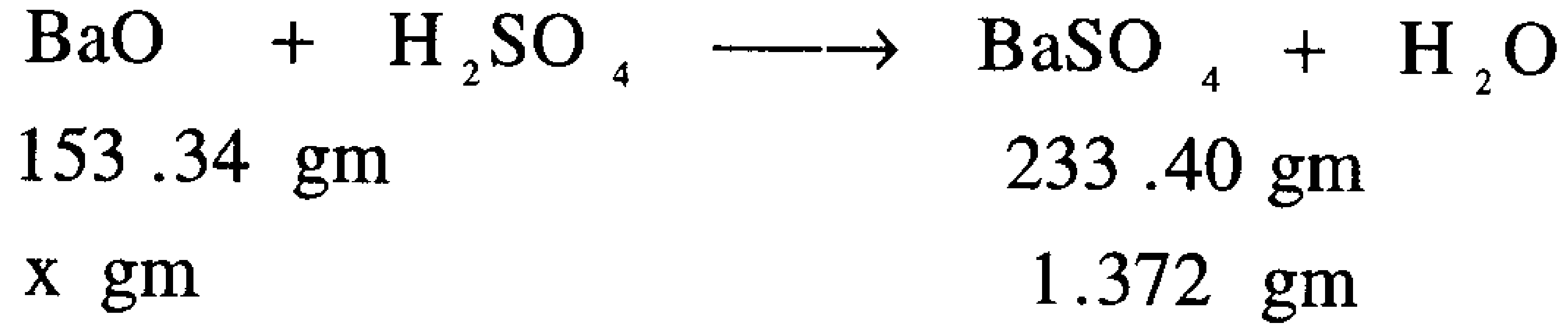
23- خليط من أكسيد الصوديوم (Na_2O) وأكسيد الباريوم (BaO) كتلته 2.0 جرام أذيب في الماء وأضيف إلى المحلول الناتج محلول حمض الكبريتيك (H_2SO_4) فترسب 1.372 جرام من كبريتات الباريوم ($BaSO_4$) بينما بقيت كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) ذائبة في المحلول. احسب كتلة كلا من مكونات الخليط.

الحـــــل:

نفرض أن كتلة أكسيد الباريوم = x جرام

كتلة أكسيد الصوديوم = $(2.0 - x)$ جرام

معادلة التفاعل



$$BaO + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + H_2O$$

153.34 gm	233.40 gm
x gm	1.372 gm

كتلة أكسيد الباريوم = $\frac{1.372\ gm \times 153.34\ gm / mole}{233.40\ gm / mole}$

$= 0.9017\ gm$

كتلة أكسيد الصوديوم = $2.000 - 0.9017$

$= 1.0982\ gm$

24- سخن 6.45 جـــرام من كبريتات النحـــاس المائية $(CuSO_4 \cdot xH_2O)$ تحت ضغط منخفض حتى تم طرد كل ماء التبلر. فإذا كـــان كتلـــة كبريتـــات النحـــاس اللامائية $(CuSO_4)$ 4.82 جرام. احسب قيمةx في هذا المركب (عـــدد جزيئـــات الماء).

الحـــل:

كتلة ماء التبلر = $6.45 - 4.82 = 1.63$ جرام

عدد مولات ماء التبلر = $\frac{1.63}{18} = 0.09$ مول

عدد مولات كبريتات النحاس اللامائية = $\frac{4.82}{159.6} = 0.03$ مول

0.09 مول من الماء تتواجد مع 0.03 مول من كبريتات النحاس اللامائية

9.0 مول من الماء تتواجد مع 3.0 مول من كبريتات الناس اللامائية

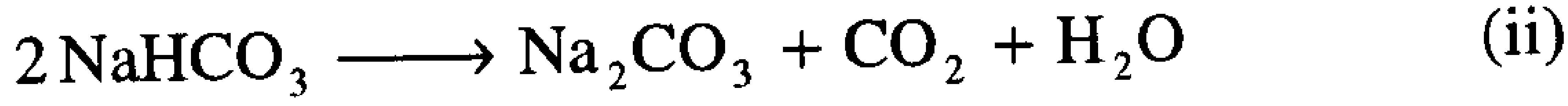
قيمة x = $\frac{9.0}{3.0} = 3$

صيغة كبريتات النحاس المائية هو $CuSO_4 \cdot 3H_2O$

25- خليــط من كربونـــات الكالســـيوم ($CaCO_3$) وبيكربونـــات الصوديـــوم ($NaHCO_3$) كتلته 1.10 جرام سخن في الهواء حتـــى تحلـــل وفقـــا للمعـــادلتين التاليتين وأنتج 0.318 جرام من ثاني أكسيد الكربون، 0.1 جرام من الماء.



$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \qquad (i)$$



$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \qquad (ii)$$

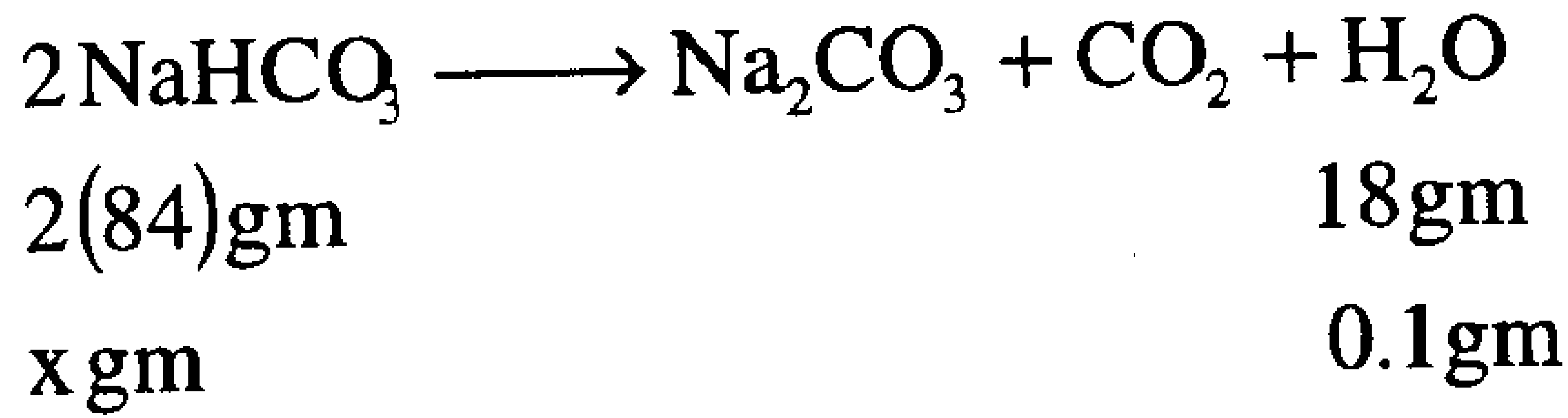
احسب كتلة كلا من مكونات الخليط واحسب النسبة المئوية $CaCO_3$ في الخليط.

الحــــل:

من الواضح أن المركبين عند تفككهما ينتج مركب ثاني أكسيد الكربون

∴ لحل المسألة نتجه إلى التفاعل (ii) الذي ينتج الماء نتيجة لتحلل بيكربونات الصوديوم. وبفرض أن كتلة $NaHCO_3$ في الخليط = xgm

تكون كتلة $CaCO_3$ ـ 1.10اجرام.



$$\begin{array}{lcl} 2NaHCO_3 & \longrightarrow & Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \\ 2(84)gm & & 18gm \\ x\,gm & & 0.1gm \end{array}$$

كتلة بيكربونات الصوديوم $x = \dfrac{0.1gm \times 2(84)\,gm/mole}{18.0gm/mole} = 0.933\ gm$

كتلة البيكربونات – كتلة الخليط = كتلة كربونات الكالسيوم

$$= 1.10 - 0.933$$

$$= 0.167\ gm$$

النسبة المئوية لكربونات الكالسيوم $= \dfrac{0.167}{1.10} \times 100 = 15.18\,\%$

26- إذا تفاعل 1.0 كجم من الألومنيوم (Al) مع 701.0 لتر من الأكسجين عنـــد الشروط القياسية (STP) فما هو كتلة أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) الناتج نظريا ؟وما هي المادة المحددة والزائدة وكمية الزيادة بالجرام؟

الحـــــــل:

أولا نكتب ونزن معادلة التفاعل



$$4\,Al + 3O_2 \longrightarrow 2\,Al_2O_3$$

نحسب كتلة الأكسجين المتفاعل عند الظروف القياسية 1.0 مول من غاز الأكسجين

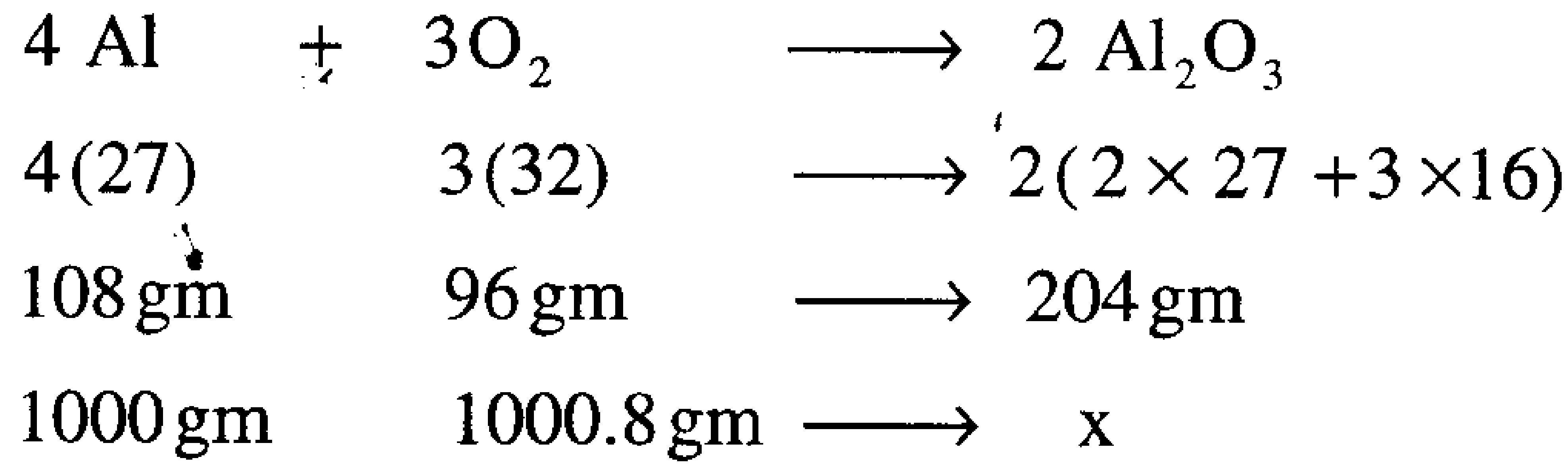
يشغل حيزا من الفراغ قدره   2 لترا   414

22.414L (STP)   واحد مول (32 gm) O_2

701L (STP)   x

$$\text{كتلة الأكسجين}\ x = \frac{701L \times 32gm}{22.414L}$$

$$= 1000.8\ gm$$



$4\,Al$	$+\ 3O_2$	$\longrightarrow$	$2\,Al_2O_3$
$4(27)$	$3(32)$	$\longrightarrow$	$2(2\times 27 + 3\times 16)$
$108\,gm$	$96\,gm$	$\longrightarrow$	$204\,gm$
$1000\,gm$	$1000.8\,gm$	$\longrightarrow$	x

من الواضح أن كمية الأكسجين هي المادة الزائدة ولحساب الكميات المتفاعلة فعلا

$96\ gm\ O_2$ نحتاج $108\ gm\ Al$

$x\ gm\ O_2$ نحتاج $1000\ gm\ Al$

$$\text{كمية الأكسجين المتفاعلة}\ x = \frac{1000\,gm \times 96\,gm}{108\,gm} = 888.8\ gm$$

$$\text{كمية الأكسجين الزائدة} = 1000.8 - 888.8 = 112\ gm$$

الناتج النظري

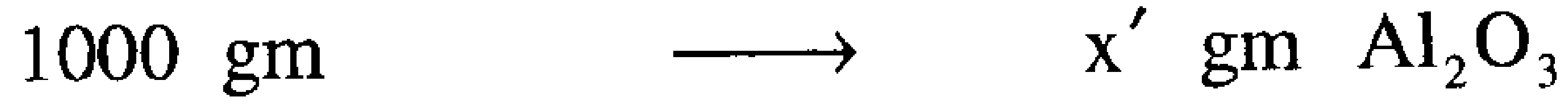
حيث إن المادة الناتجة في معادلة التفاعل هي مادة واحدة

∴ نستطيع إن نحسب كمية أكسيد الألومنيوم الناتج بجمع المادتين المتفاعلتين.

$$\text{كمية أكسيد الألومنيوم الناتجة نظريا} = 1000 + 888.8 = 1888.8\,gm$$

أو بطريقة أخرى وهي الطريقة العامة في حالة وجود أكثر من مادة ناتجة


108 gm Al تنتج 204 gm Al_2O_3


1000 gm ⟶ x′ gm Al_2O_3

(الناتج النظري)

$$x' = \frac{1000\,gm \times 204\,gm}{108gm} = 188888\,gm$$

27-أ) ما عدد مولات ثاني أكسيد الكربون (CO_2) التي تتكون عند احتراق 0.274 مول من الكحول الايثيلي C_2H_5OH

الحــــل:

معادلة الاحتراق


$$C_2H_5OH + \tfrac{7}{2}O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + 3\,H_2O$$

من المعادلة يتضح انه إذا احترق 1.0 مول من الكحول الايثيلي سينتج 2.0 مول من غاز ثاني أكسيد الكربون


1.0 mole C_2H_5OH تنتج 2.0 mole CO_2


0.274 mole C_2H_5OH تنتج x mole CO_2

$$x = \frac{0.274\,mole \times 2.0\,mole}{1.0\,mole}$$ عدد مولات ثاني أكسيد الكربون

$$= 0.542\,mole$$

ب- ما عدد جرامات الكحول الايثيلي اللازمة لإنتاج 3.66 مول من CO_2؟

الحــل:

حيث إن عدد مولات الكحول الايثيلي تساوي نصف عدد مولات غاز ثاني أكسيد الكربون الناتج.

∴ عدد مولات الكحول الايثيلي اللازمة لإنتاج 3.66 مول من غاز ثاني أكسيد الكربون

$$= \frac{3.66}{2} = 1.83 \text{ mole}$$

الوزن الجزيئي × عدد المولات = الكتلة

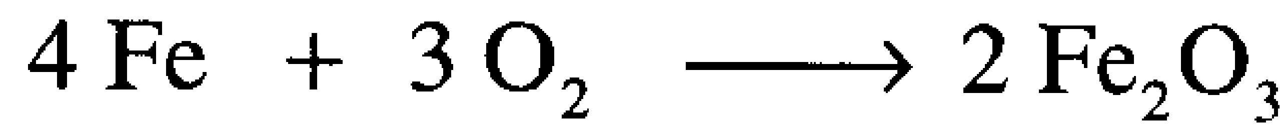
$$= 1.83 \text{ mole} \times 46.0 \text{ gm/mole}$$

$$= 84.18 \text{ gm}$$

28- احسب كتلة أكسيد الحديديك (Fe_2O_3) الناتج من تفاعل 14.0 جرام من الأكسجين (O_2) مع الحديد (Fe)

الحـــــل:

معادلة التفاعل



$$4\,Fe + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,Fe_2O_3$$

من المعادلة يتضح إن عند تفاعل 3.0 مول من الأكسجين يتم إنتاج 2.0 مول من أكسيد الحديديك (Fe_2O_3) .

عدد مولات الأكسجين المتفاعلة $= \frac{14.0 \text{ gm}}{32 \text{ gm/mole}} = 0.438 \text{mole}$

$3.0 \text{ mole } O_2$ ينتج $2.0 \text{ mole } Fe_2O_3$

$0.438 \text{ mole } O_2$ ينتج $x \text{ mole } Fe_2O_3$

عدد مولات أكسيد الحديديك الناتجة $x = \frac{0.438 \text{ mole} \times 2.0 \text{ mole}}{3.0 \text{ mole}}$

$$= 0.292 \text{ mole}$$

الوزن الجزيئي × عدد المولات = كتلة أكسيد الحديديك

$$= 0.292 \text{ mole} \times 158.69 \text{ gm/mole}$$

$$= 46.33 \text{ gm } Fe_2O_3$$

29-أ) احسب كتلة الحديد الناتج من اختزال 16.0 جرام من أكسيد الحديد بواسطة غاز أول أكسيد الكربون (CO).

ب- أيضا كتلة (CO) المستخدم للاختزال.

ج- كتلة (CO_2) الناتج من الاختزال (Fe_2O_3) .

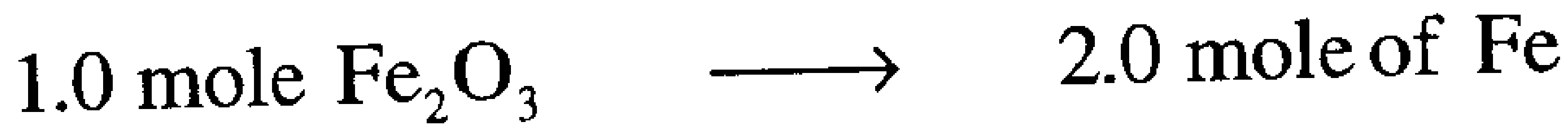
الحـــل:

معادلة التفاعل

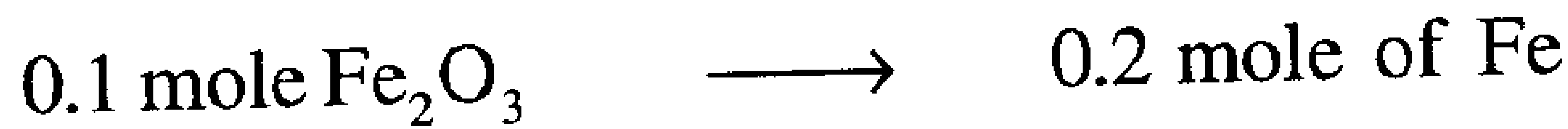


$$Fe_2O_3 + 3\,CO \longrightarrow 2\,Fe + 3\,CO_2$$

$$16 \text{ gm of } Fe_2O_3 = 16 \text{ gm} \times \frac{1 \text{ mole}}{158.7 \text{ gm}} = 0.1 \text{ mole}$$



$$1.0 \text{ mole } Fe_2O_3 \longrightarrow 2.0 \text{ mole of } Fe$$



$$0.1 \text{ mole } Fe_2O_3 \longrightarrow 0.2 \text{ mole of } Fe$$

(أ) $$0.2 \text{ mole } Fe = 0.2 \text{ mole} \times \frac{56 \text{ gm}}{\text{mole}} = 11.20 \text{ gm}$$



1.0 mole Fe_2O_3 نحتاج 3.0 mole CO



0.1 mole Fe_2O_3 نحتاج 0.3 mole CO

(ب) كتلة أول أكسيد الكربون (CO) $= 0.3 \text{ mole} \times \frac{28.0 \text{ gm}}{\text{mole}} = 8.4 \text{ gm}$

كذلك ينتج 0.3 مول من (CO_2)

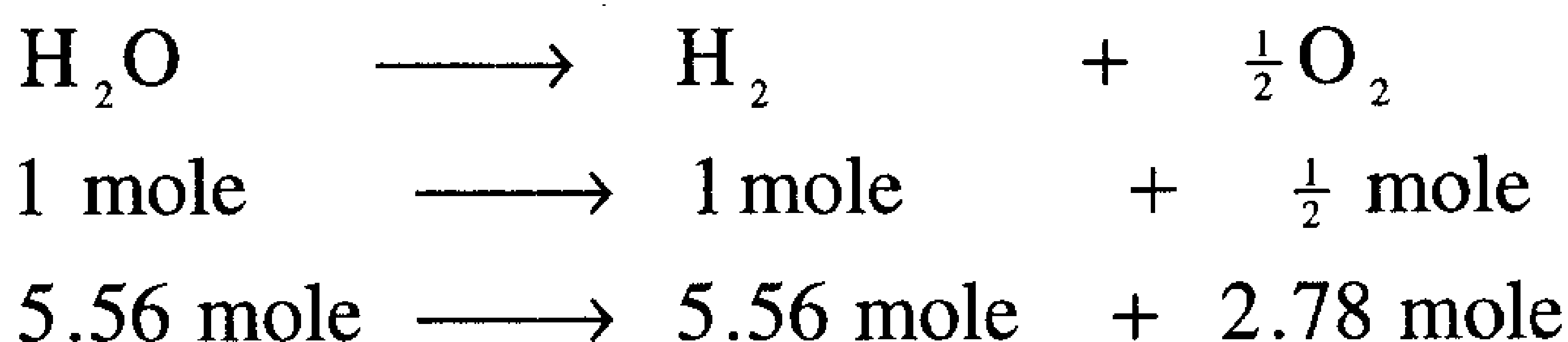
$$0.3\text{mole} \times \frac{44.0\text{gm}}{\text{mole}} = 13.2\text{gm}$$

30- احسب حجم الهيدروجين (H_2) والأكسجين (O_2) عند الظروف القياسية اللذان يتكونان بواسطة التحليل الكهربائي لمقدار 100 جرام من الماء

الحـــــل:

$$100gm(H_2O) = 100\cancel{gm} \times \frac{1mol}{18\cancel{gm}} = 5.56mol$$

معادلة التفاعل



$$H_2O \longrightarrow H_2 + \tfrac{1}{2}O_2$$
$$1\ mole \longrightarrow 1\ mole + \tfrac{1}{2}\ mole$$
$$5.56\ mole \longrightarrow 5.56\ mole + 2.78\ mole$$

حجم غاز الهيدروجين $= 5.56\,mole \times \frac{22.4\,L}{mole} = 124.55\,L \quad at\ STP$

حجم غاز الأكسجين $= 2.78mole \times \frac{22.4\,L}{mole} = 62.3\,L \quad at\ STP$

31- اسطوانة غاز وقود تحتوي على كمية من الغاز كتلته 450 gm وله التركيب الوزني التالي: 68.2 % غاز البروبان (C_3H_8) و 31.8 % غاز البيوتان (C_4H_{10}) . بعد حرق العينة نتج غاز $CO_{2\,(g)}$ والماء السائل $H_2O_{(l)}$. احسب عدد مولات $CO_{2\,(g)}$ التي نتجت .

الحـــــل: نحسب كتلة كل من غاز البروبان وغاز البيوتان في العينة ثم نحسب منه عدد مولات كل غاز وبعد ذلك نكتب المعادلة الموزونة لاحتراق كل غاز ونحسب منها كتلة $CO_{2\,(g)}$ الناتج ثم نجمع الكتلتين فنجد كتلة $CO_{2\,(g)}$ الناتج عن حرق الغاز كله .

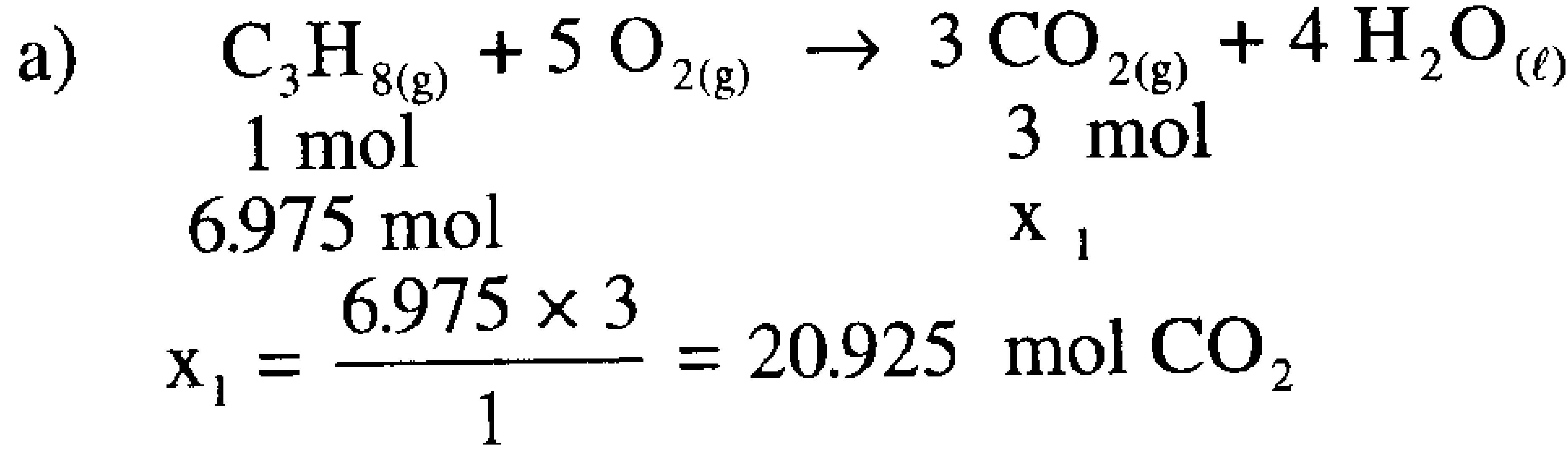
كتلة غاز البروبان في العينة = $450 \times \frac{68.2}{100} = 306.9$ جرام .

كتلة غاز البيوتان في العينة = $450 - 306.9 = 143.1$ جرام .

عدد مولات غاز البروبان = $306.9\ gm \times \frac{1\,mol}{44\,gm} = 6.975$ مول .

عدد مولات غاز البيوتان = $143.1\ gm \times \frac{1\ mol}{58\ gm} = 2.467$ مول .

عند حرق عينة الغاز تحدث التفاعلات التالية:

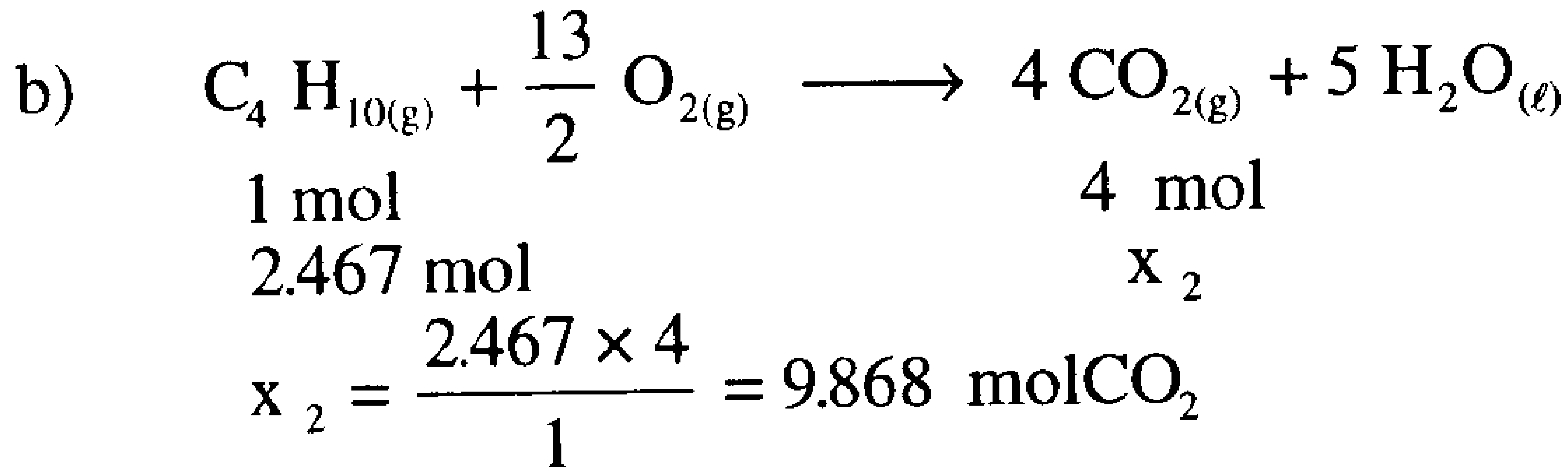


a) $C_3H_{8(g)} + 5\,O_{2(g)} \rightarrow 3\,CO_{2(g)} + 4\,H_2O_{(\ell)}$

1 mol ——— 3 mol

6.975 mol ——— x_1

$$x_1 = \frac{6.975 \times 3}{1} = 20.925\ mol\ CO_2$$



b) $C_4H_{10(g)} + \frac{13}{2}\,O_{2(g)} \longrightarrow 4\,CO_{2(g)} + 5\,H_2O_{(\ell)}$

1 mol ——— 4 mol

2.467 mol ——— x_2

$$x_2 = \frac{2.467 \times 4}{1} = 9.868\ mol\ CO_2$$

عدد مولات $CO_{2\,(g)}$ الكلية التي نتجت:

$x_1 + x_2 = 20.925 + 9.868 = 30.793$ مول .

32– سائل عضوي يعتقد أنه إمـــا الميثـــانول النقـــي (CH_3OH) أو الايثـــانول النقي (C_2H_5OH) أو خليط منهما .أحرقت عينه من هذا السائل كتلتـــها $(0.22\ gm)$ بزيادة من الأكسجين، فنتج 0.352 جرام من $CO_{2\,(g)}$. والسؤال هو:

هل السائل العضوي كحول نقي من الميثانول أو الايثانول أو خليط منهما ؟

الحـــــــــل:

a) نحسب عدد مولات غاز CO_2 الناتج بعد حرق العينة .

b) ثم نحسب عدد مولات السائل العضوي على افتراض أنه ميثانول نقـــي ومنـــها نحسب عدد مولات CO_2 الناتجة .

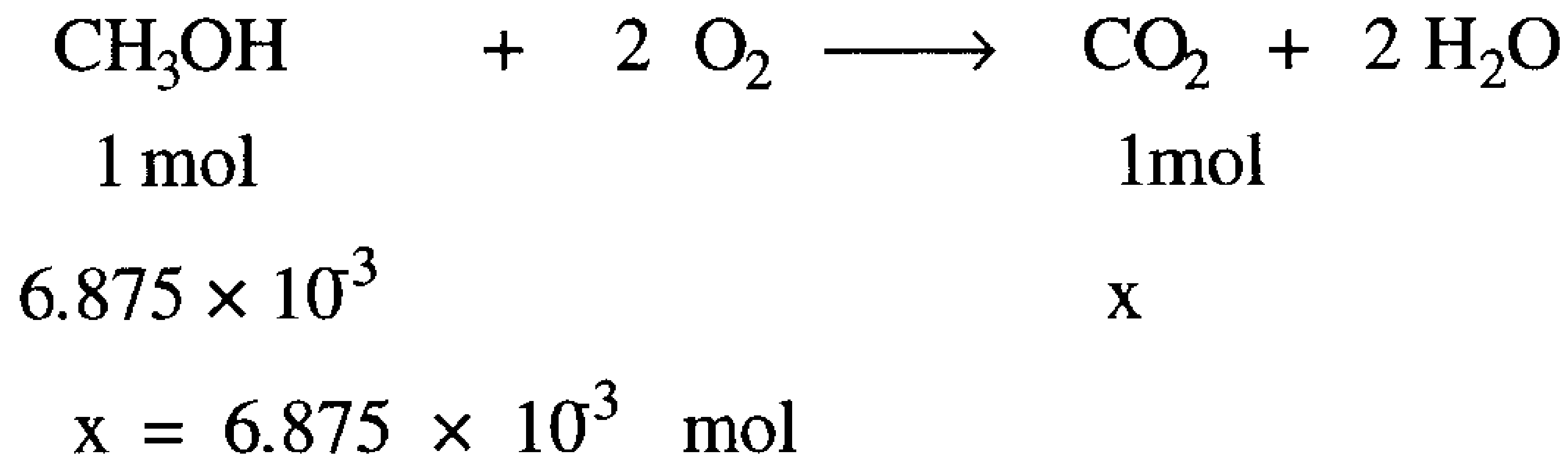
c) نحسب ثانيــــة عدد مولات السائل العضوي على افتراض أنه ايثـــانول نقـــي ومنها نحســـــب كذلك عدد مولات CO_2 الناتجة . وبعدها نقارن الأجوبـــة لكـــي نحدد فيما إذا كان السائل مادة نقية أم خليطا منهما .

a) عدد مولات CO_2 الناتجة عن حرق العينة بأكملها هو:

عدد مولات CO_2 $\quad 0.352\ gm \times \frac{1\,mol}{44\,gm} = 0.008$ مول

b) عدد مولات السائل العضوي على افتراض أنه ميثانول نقي هو:

$0.22\ gm \times \frac{1\,mol\ CH_3OH}{32\ gm} = 6.875 \times 10^{-3}$ مول



$$CH_3OH + 2\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2O$$

1 mol $\qquad$ 1mol

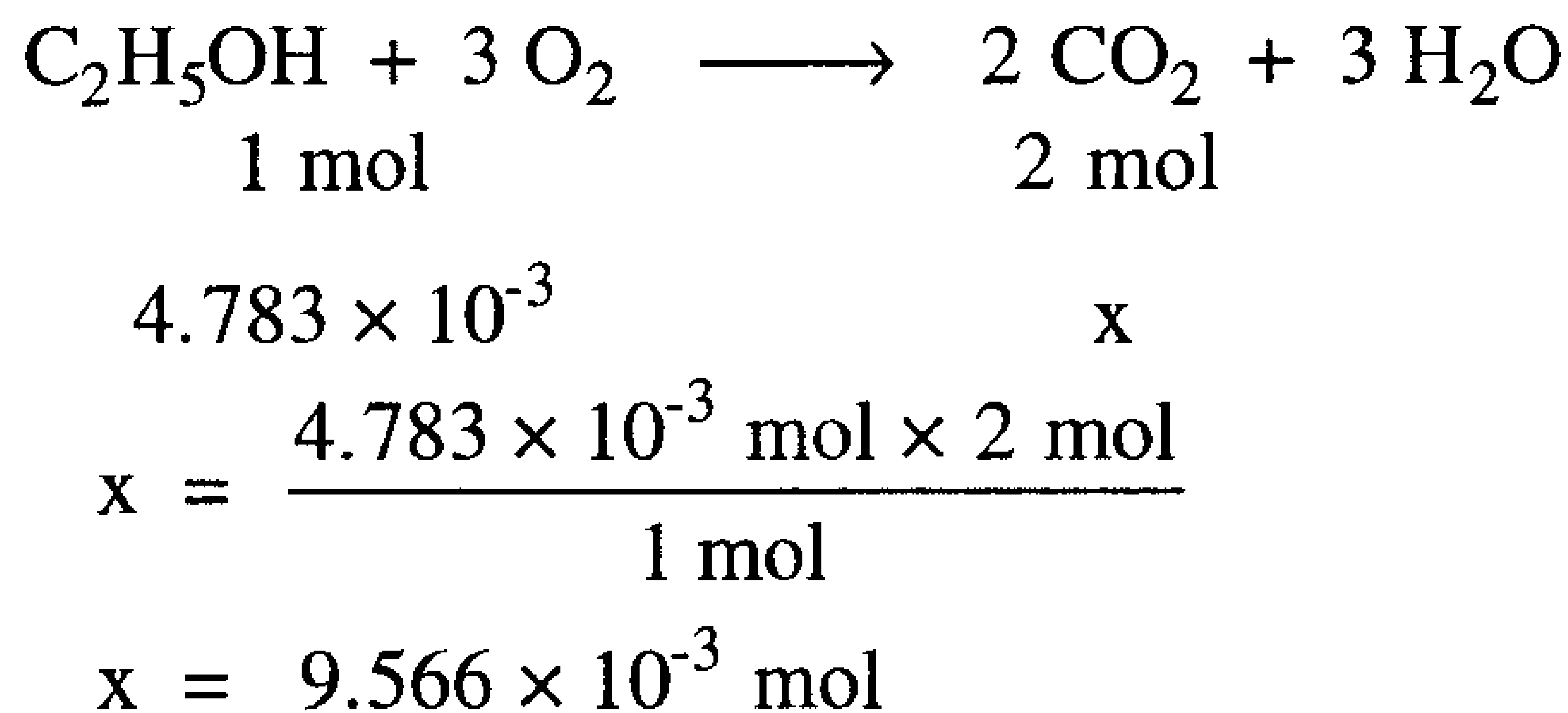
6.875×10^{-3} $\qquad$ x

$x = 6.875 \times 10^{-3}$ mol

∴ السائل ليس ميثانول نقي .

c) عدد مولات السائل العضوي على افتراض أنه ايثانول نقي هو:

$0.22\ gm \times \frac{1\,mol\ C_2H_5OH}{46\ gm} = 4.783 \times 10^{-3}$ مول



$$C_2H_5OH + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ CO_2 + 3\ H_2O$$

1 mol $\qquad$ 2 mol

4.783×10^{-3} $\qquad$ x

$$x = \frac{4.783 \times 10^{-3}\ mol \times 2\ mol}{1\ mol}$$

$x = 9.566 \times 10^{-3}$ mol

∴ السائل ليس ايثانول نقي .

من مقارنة عدد مولات CO_2 الناتجة في (a) مع (c) ومع (b) نستنتج أن السائل العضوي ليس نقيا بل هو خليط من المادتين النقيتين .

33- خليط من كلورات البوتاسيوم $KClO_3$ وكلـــوريد البوتاسيوم KCl كتلته 7.0 جرام، سخن في إناء مفتوح حتى تحللت كل كلورات البوتاسيوم إلى كلوريـد البوتاسيوم وأكسجين . بعد تبريد الإناء وجد أن كتلته كلوريد البوتاسيوم المتبقي فـي الإناء هو 5.0 جم . أوجد كتلة كل من كلورات وكلوريد البوتاسيوم فـــي الخليــط الأصلي.

الحــــــــل: ملاحظة: هناك طريقتان لحل مثل هذه المسألة

1)الطريقة الأولى هي الاستفادة من كتلة الأكسجين التي تنتج فقط من تحلل $KClO_3$

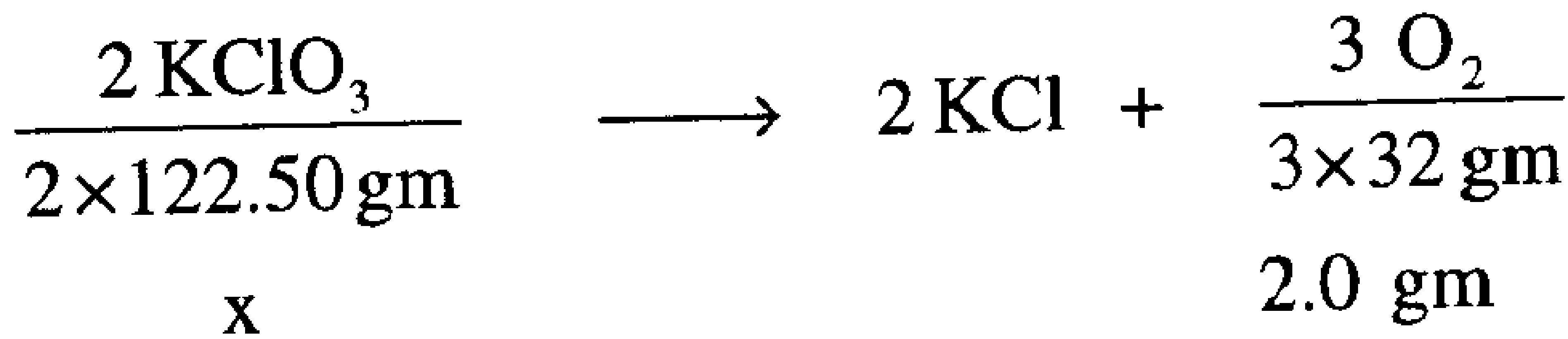
2)الطريقة الثانية بفرض كتلة أحد مكونات الخليط (Xgm) والأخر (7.0-Xgm).

1) الطريقة الأولى للحل:

إن الفرق بين كتلة الخليط الأصلي وكتلة المادة المتبقية بعد التحلل الحراري يساوي

كتلة الأكسجين: $7.0-5.0=2.0\ gm$

تتحلل كلورات البوتاسيوم وفقا للتفاعل .



$$\frac{2\,KClO_3}{2\times122.50\,gm} \longrightarrow 2\,KCl + \frac{3\,O_2}{3\times32\,gm}$$

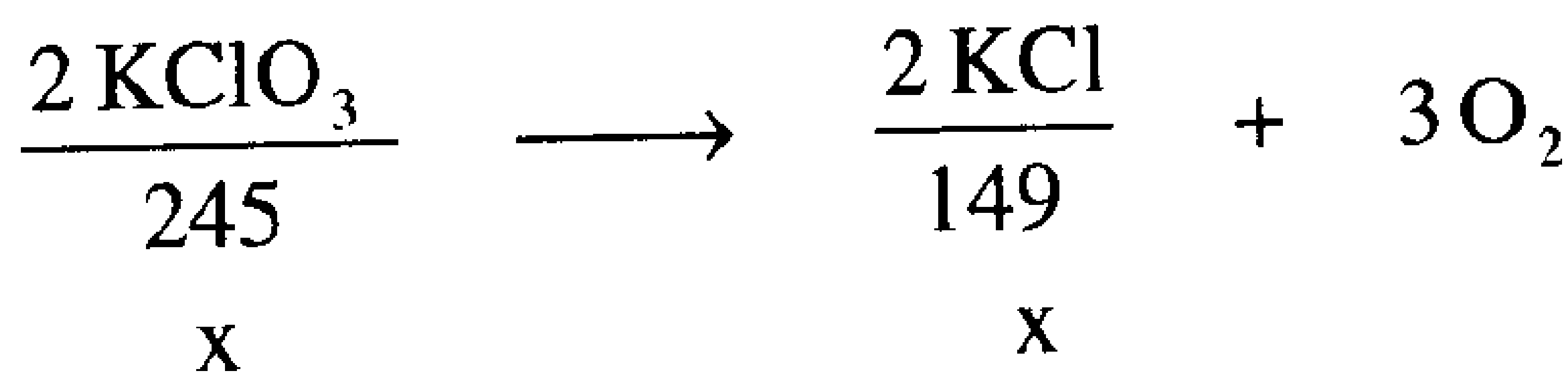
x   2.0 gm

كتلة كلورات البوتاسيوم في الخليط الأصلي $x=\frac{245\times2.0}{96}=5.104\ gm$

$\therefore$كتلة كلوريد البوتاسيوم في الخليط الأصلي $7.0-5.104=1.896gm$

2) الطريقة الثانية:

نفترض أن كتلة $KClO_3$ = x جم فتكون كتلة KCl = (7.0 - x) جم .



$$\frac{2\,KClO_3}{245} \longrightarrow \frac{2\,KCl}{149} + 3\,O_2$$

x   x

كتلة KCl الناتجة من تحلل $KClO_3$ $\qquad x' = \dfrac{149\ x}{245}$

وحيث إن كتلة كلوريد البوتاسيوم المتبقي في الإناء = 5.0 جم، يكون:

$$5.0 = (7.0 - x) + \frac{149\ x}{245}$$

$$96\ x = 490 \rightarrow x = \frac{490}{96} = 5.10\ gm$$

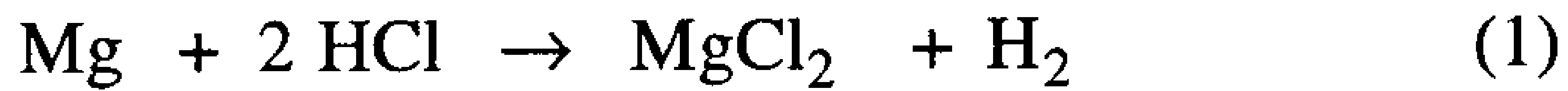
∴ كتلة كلوريد البوتاسيوم (KCl) $\qquad 7.0 - 5.10 = 1.9\ gm$.

34- سبيكة من المغنيسيوم والألمنيوم كتلتها (0.155 gm)، أذيبت في زيادة من حمض الهيدروكلوريك (HCl) فنتج (0.0163 gm) من الهيدروجين .

احسب نسبة المغنيسيوم والألمنيوم في هذه السبيكة .

الحـــــل:

سيتفاعل المغنيسيوم والألمنيوم في السبيكة مع HCl وفق التفاعلين:

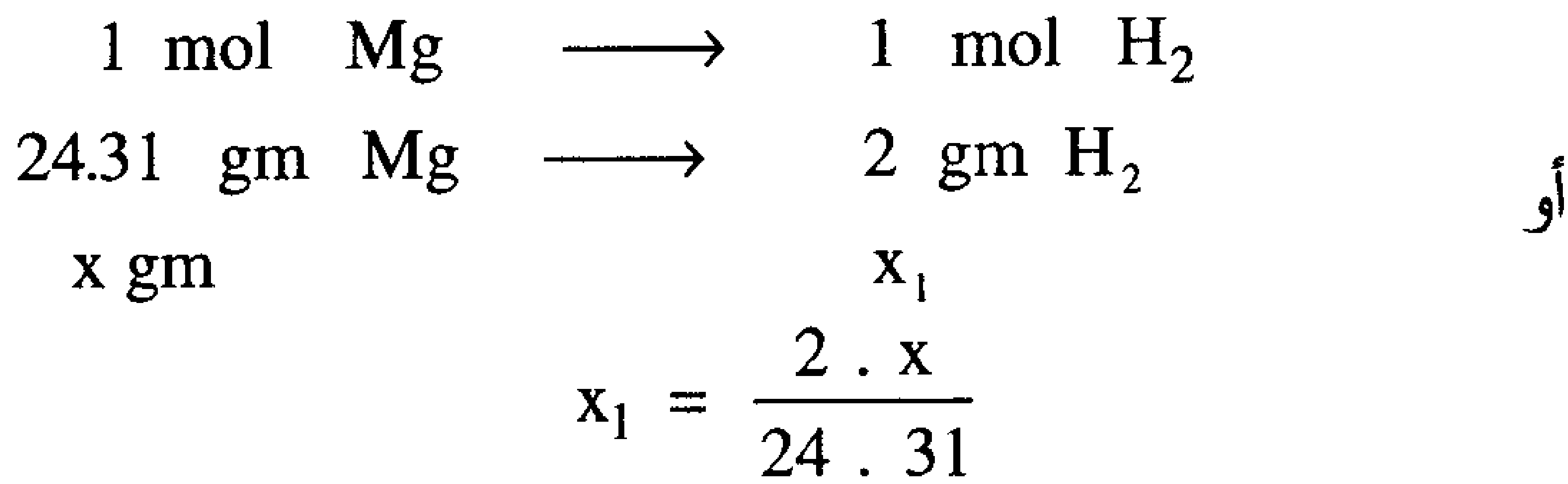


$$Mg + 2\ HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2 \qquad (1)$$



$$2\ Al + 6\ HCl \rightarrow 2\ AlCl_3 + 3\ H_2 \qquad (2)$$

فإذا فرضنا أن كتلة المغنيسيوم (x جرام)، فيكون كتلـــة الألمنيـــوم (0.155-x) جرام . ومن المعادلة (1) نجد أن:



$$1\ mol\ Mg \longrightarrow 1\ mol\ H_2$$

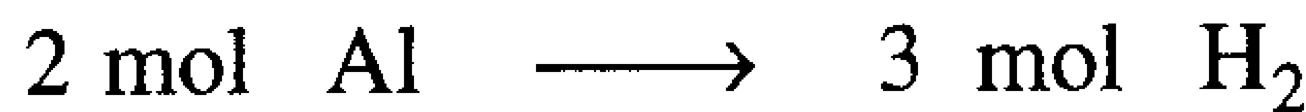
أو

$$24.31\ gm\ Mg \longrightarrow 2\ gm\ H_2$$

$$x\ gm \qquad\qquad x_1$$

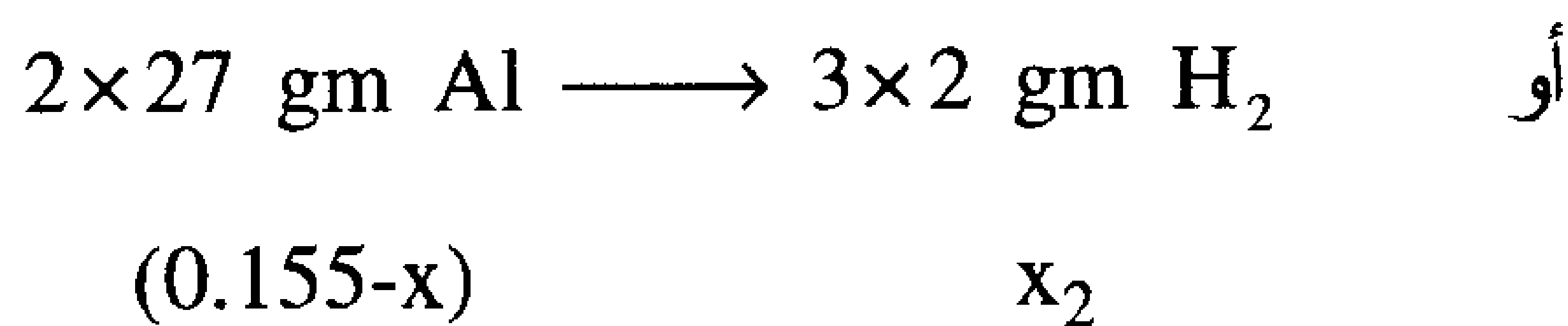
$$x_1 = \frac{2\ .\ x}{24\ .\ 31}$$

من المعادلة (2) نجد:



$$2\ mol\ Al \longrightarrow 3\ mol\ H_2$$

أو



$$2 \times 27\ gm\ Al \longrightarrow 3 \times 2\ gm\ H_2$$

$$(0.155 - x) \qquad\qquad x_2$$

$$x_2 = \frac{(0.155 - x) \times 3 \times 2}{27 \times 2} = \frac{6\,(0.155 - x)}{54}$$

لكن:

$$X_1 + X_2 = 0.0163 \text{ gm}$$

$$\frac{2 \times X}{24.31} + \frac{6\,(0.155 - x)}{54} = 0.0163$$

$$108X + 22.608 - 145.86X = 21.397$$

كتلة المغنيسيوم في السبيكة $X = \frac{1.211}{37.86} = 0.0319\text{gm}$

∴ كتلة الألمنيوم في السبيكة $0.1550 - 0.0319 = 0.1231\text{gm}$

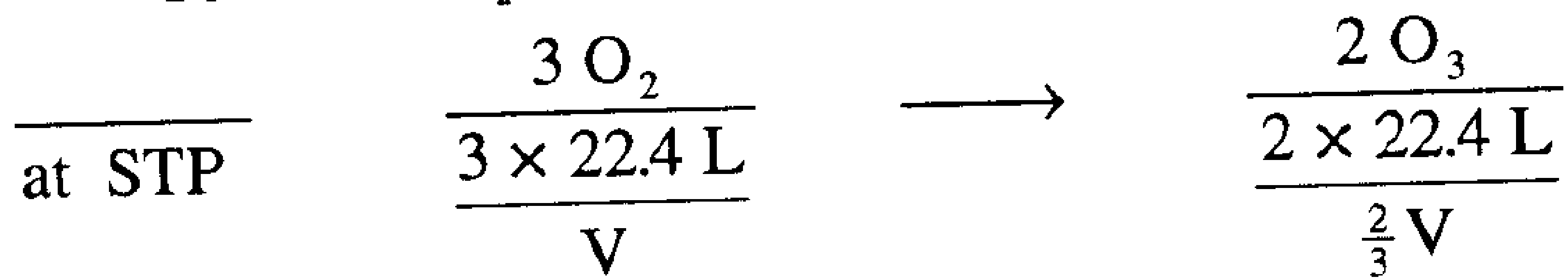
النسبة المئوية لكل عنصر في السبيكة:

$$\%\,Mg = \frac{0.0319}{0.155} \times 100 = 20.58$$

$$\%\,Al = \frac{0.1231}{0.155} \times 100 = 79.44$$

35 – تحولت كميـــــة من الأكسجين إلى الأوزون (عند STP) فنقص حجمها بمقدار 500 سم^3 . احسب حجم الأوزون المتكون وحجم الأكســـــجين الـــذي بدأنا به التفاعل .

الحــــــل: نفرض أن حجم الأكسجين الابتدائي هو V فيكون



حجم الأكسجين $\left(V - \frac{2}{3}V\right) = 500 \Rightarrow \frac{1}{3}V = 500 \Rightarrow V = 1500\,\text{cm}^3$

حجم الأوزان O_3 فيكون $\frac{2}{3}$ V أي 1000 سم^3 .

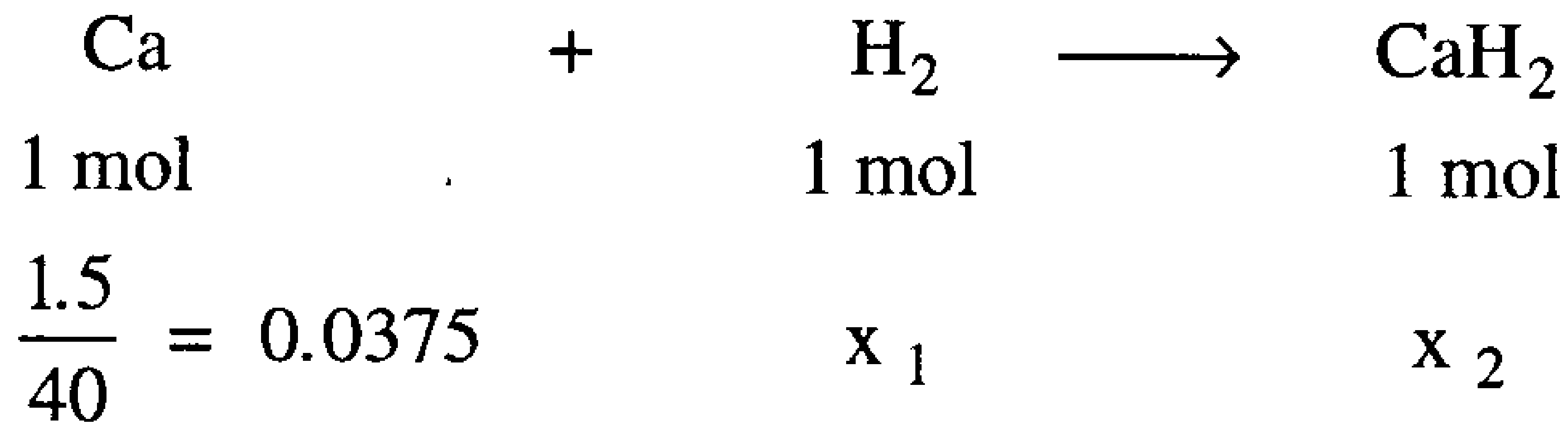
36- يتفاعل الكالسيوم Ca مع الهيدروجين (H_2) وفق التفاعل التالي:



$$Ca + H_2 \longrightarrow CaH_2$$

فإذا خلطنا 1.5 جم من كل من الكالسيوم والهيدروجين ونتج عن التفاعل 1.1 جم من هيدريد الكالسيوم (CaH_2)، بين المادة المحددة والمادة الزائدة ومقدار الزيادة والنسبة المئوية للإنتاجية .

الحـــل:



Ca	+	H_2	$\longrightarrow$	CaH_2
1 mol		1 mol		1 mol
$\frac{1.5}{40} = 0.0375$		x_1		x_2

عدد مولات H_2 اللازم للتفاعل مع 1.5 جم من Ca

$$x_1 = \frac{0.0375 \times 1}{1} = 0.0375 \quad mol$$

بمقارنة هذا الرقم مع عدد مولات H_2 (مول 0.75 = $\frac{1.5}{2}$) نجد أن هذه الكمية أكثر من حاجة الكالسيوم لها .

$\therefore$ الكالسيوم هو المادة المحددة والهيدروجين هو المادة الزائدة .

مقدار الزيادة في H_2 هو 0.7125 = 0.0375 - 0.75 مول

(0.7125مول)($\frac{2 \text{ جم}}{\text{مول}}$) = 1.425 جم

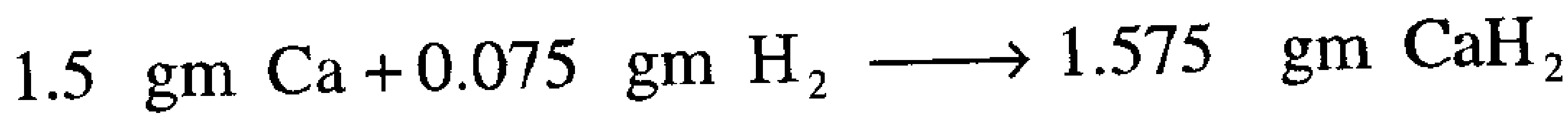
تنبيه مهم: إن كمية المادة النظرية الناتجة تحسب من معادلة التفاعل الموزونة بمعرفة كتلة المادة المحددة حتما لأنها هي التي تحدد كمية المادة الناتجة .

$$x_2 = \frac{(0.0375\ \text{mol})\,(1\ \text{mol})}{1\ \text{mol}} = 0.0375\ \text{mol}$$

$$x_2 = (0.0375\ \text{mol})\left(42\ \frac{\text{gm}}{\text{mol}}\right) = 1.575\ \ \text{gm}$$

النسبة المئوية للإنتاجية $\qquad y = \frac{1.1}{1.575} \times 100 = 69.84\ \%$

كما ويمكن حساب كتلة المادة الناتجة عن التفاعل نظريا وذلك من معرفة كتل المواد التي دخلت في التفاعل فعلا، وفي هذا المثال نجد:



$$1.5\ \ \text{gm Ca} + 0.075\ \ \text{gm}\ H_2 \longrightarrow 1.575\ \ \text{gm}\ CaH_2$$

حاول حل هذا المثال بالطريقة الوزنية (ب) .

37- لدى خلط 150 جم من النيتروجين (N_2) مع 50 جم من الهيدروجين H_2 وفق التفاعل التالي ينتج 25 جم من غاز الأمونيا (النشادر NH_3) .

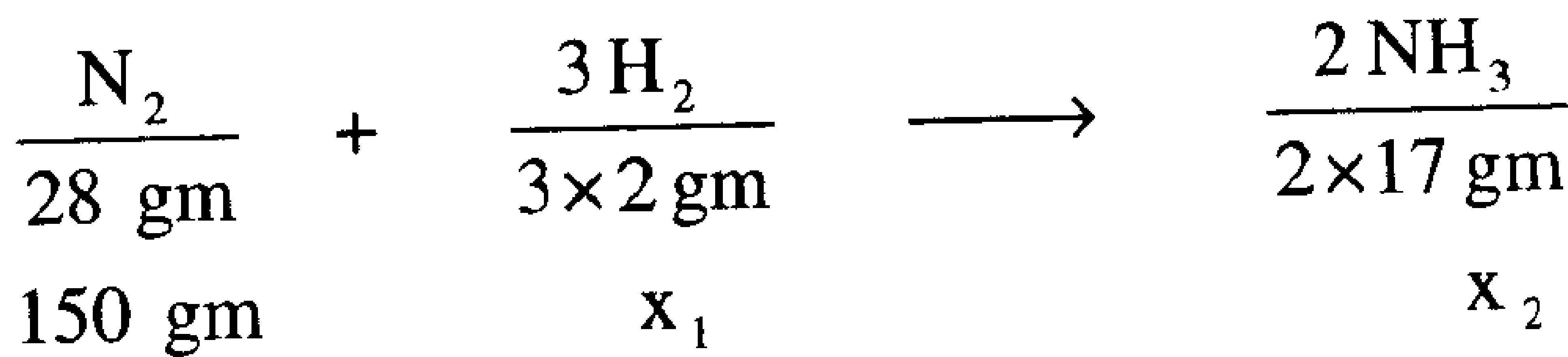


$$N_2 \ + \ 3\,H_2 \ \longrightarrow \ 2\,NH_3$$

عين المادة المحددة والزائدة ومقدار الزيادة ثم احسب النسبة المئوية للإنتاجية .

الحـــل:

لاحظ من معادلة التفاعل أن كمية H_2 اللازمة للتفاعل أقل بكثير مـــن كميـــة (N_2) (أقل من الربع) ولذلك فإن 150 جم من N_2 ستحتاج لأقل من ربعها H_2 لذلك فهي المحددة .



$$\frac{N_2}{28\ \ \text{gm}} \quad + \quad \frac{3\,H_2}{3\times 2\,\text{gm}} \quad \longrightarrow \quad \frac{2\,NH_3}{2\times 17\,\text{gm}}$$

$$150\ \ \text{gm} \qquad\qquad x_1 \qquad\qquad\qquad x_2$$

كتلة الهيدروجين اللازم للتفاعل مع 150 جم من النيتروجين .

$$x_1 = \frac{150 \times 3 \times 2}{28} = 32.14\ \ \ \text{gm}$$

من الواضح أن النيتروجين هو المادة المحددة وأن H_2 هو المادة الزائدة .

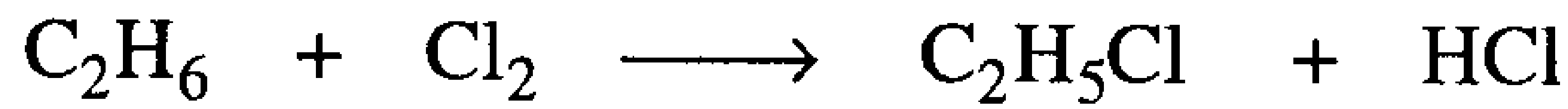
مقدار الزيادة في H_2 هو : $50 - 32.14 = 17.86\text{gm}$

كتلة الناتج النظري من غاز الأمونيا $x_2 = \frac{150 \times 2 \times 17}{28} = 182.14$ gm

النسبة المئوية للإنتاجية $y = \frac{25}{182.14} \times 100 = 13.73 \%$

ونلاحظ أن هذه النسبة ليست قليلة لأنها نسبة مئوية لكل دورة بينما الغازات (N_2+H_2) غير المتفاعلة تعود للتفاعل في دورات أخرى بحيث تصل نسبة الناتج أكثر من 90% .

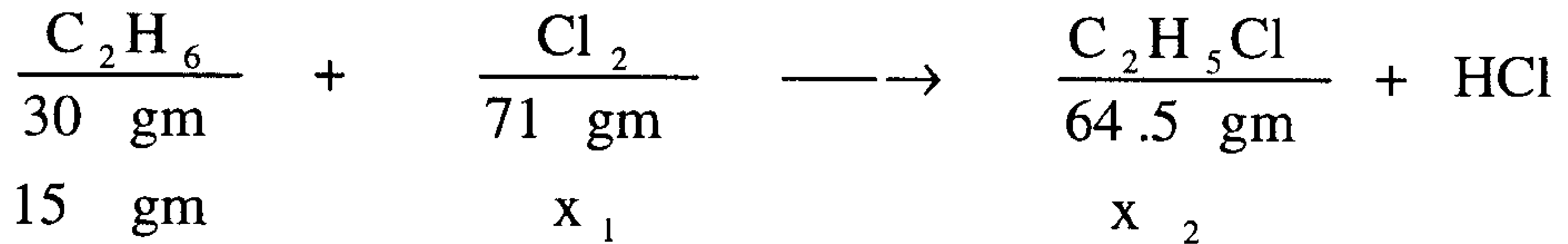
38- لدى تفاعل 15 جم من الايثان (C_2H_6) مع 40 جم من غاز الكلور (Cl_2) وفقا للتفاعل التالي ينتج 25 جم من كلوريد الايتيل .



$$C_2H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_5Cl + HCl$$

عين المادة المحددة والمادة الزائدة ومقدارها ثم احسب النسبة المئوية للإنتاجية .

الحـــــل:



$$\underset{\substack{30\ gm \\ 15\ gm}}{C_2H_6} + \underset{\substack{71\ gm \\ x_1}}{Cl_2} \longrightarrow \underset{\substack{64.5\ gm \\ x_2}}{C_2H_5Cl} + HCl$$

كتلة غاز الكلور اللازم للتفاعل مع 15gm من الايتان هو:

$$x_1 = \frac{15 \times 71}{30} = 35.5 \text{ gm}$$

∴ واضح أن غاز الكلور هو الزائد وأن الإيثان هو المادة المحددة .

مقدار الزيادة $40 - 35.5 = 4.5$ gm

كتلة كلوريد الايتيل النظري الناتج $x_2 = \frac{15 \times 64.50}{30} = 32.25$ gm

النسبة المئوية للانتاجية $y = \frac{25}{32.25} \times 100 = 77.52 \%$

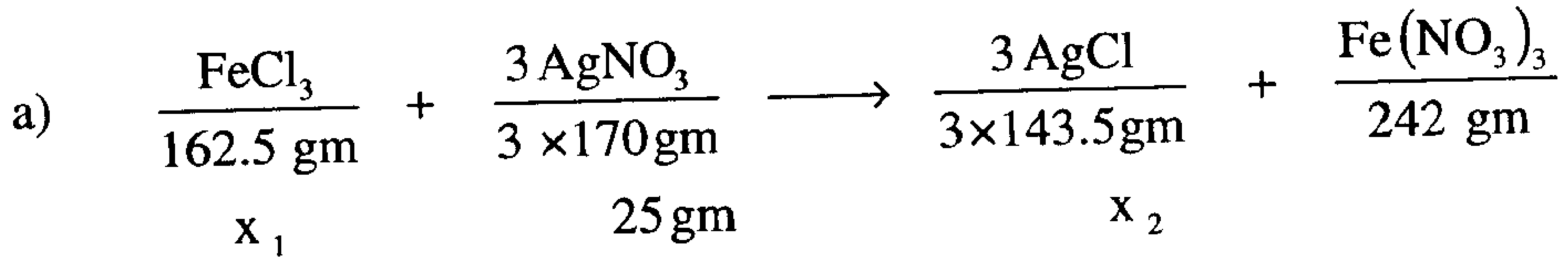
39- تتفاعل نترات الفضة $(AgNO_3)$ مع كلــوريد الحديديك $(FeCl_3)$ وينتج كلوريد الفضة $(AgCl)$ ونترات الحديديك $Fe(NO_3)_3$.

a) اكتب معادلة التفاعل ثم وازنها .

b) إذا مزج (25 gm) من $AgNO_3$ مع (45 gm) من $FeCl_3$ بيــن المــادة المحددة والزائدة ومقدار الزيادة .

c) احسب النسبة المئويــة للإنتاجيــة لمــادة AgCl، إذا علمــت أن الكميــة الناتجة عن التفاعل هي (18.50 gm).

الحــــــل:



$$a)\quad \frac{FeCl_3}{162.5\ gm} + \frac{3\,AgNO_3}{3\times 170\,gm} \longrightarrow \frac{3\,AgCl}{3\times 143.5\,gm} + \frac{Fe(NO_3)_3}{242\ gm}$$

x_1 25 gm x_2

b) $x_1 = \dfrac{25\times 162.5}{3\times 170} = 7.965\ gm$ كتلة كلور الحديديك اللازم لتفاعل

- مع 25 جم نترات فضة:

كتلة كلوريد الفضة الناتج عن التفاعل(نظريا):

$$x_2 = \frac{3\times 1435\times 25}{3\times 170} = 211\,gm$$

∴من الواضح أن المادة المحددة هي نترات الفضة وأن الزائدة هي كلوريد الحديد.

الزيادة من كلوريد الحديديك هي $45 \quad 7.965 = 37.04gm$

c) $y = \dfrac{18.5}{21.10} \times 100 = 87.68\ \%$ النسبة المئوية للإنتاجية

40 – يتفاعل خامس كلوريد الفسفور (PCl_5) مع الماء (H_2O) فينتج حمض الفسفوريك (H_3PO_4) وكلوريد الهيدروجين (HCl) . فإذا خلط (125 gm) من خامـــس كلوريد الفسفور مع (86.5 gm) من الماء ليعطي حمض الفسفوريك وكلوريد الهيدروجين .

a) اكتب ووازن معادلة التفاعل .

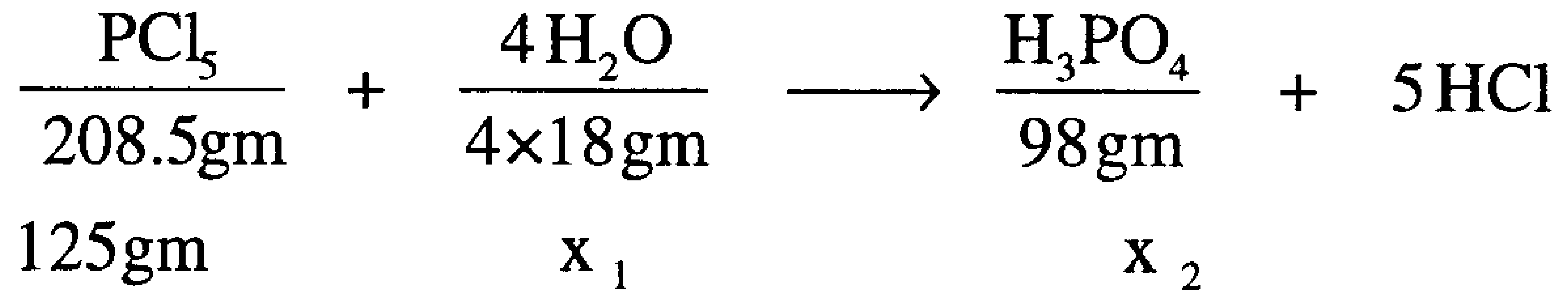
b) أوجد المادة المحددة والزائدة ومقدار الزيادة بالجرام .

c) إذا كان الناتج الحقيقي من حمض الفسفوريك (50 gm) . أوجد النسبـــة المئوية للناتج من هذا المركب (الإنتاجية) .

الحـــــــــل:

هناك طريقتان للحل

أولاً: طريقة الوزنية والكتلية



$$\frac{PCl_5}{208.5gm} + \frac{4H_2O}{4\times18gm} \longrightarrow \frac{H_3PO_4}{98gm} + 5HCl$$

$$125gm \qquad x_1 \qquad x_2$$

كتلة الماء اللازم للتفاعل مع 125gm من خامس كلوريد الفسفور

$$x_1 = \frac{125\times 4\times18}{208.5} = 43.17 \text{ gm}$$

كتلة حامض الفسفوريك (نظرياً) الناتج عن التفاعل:

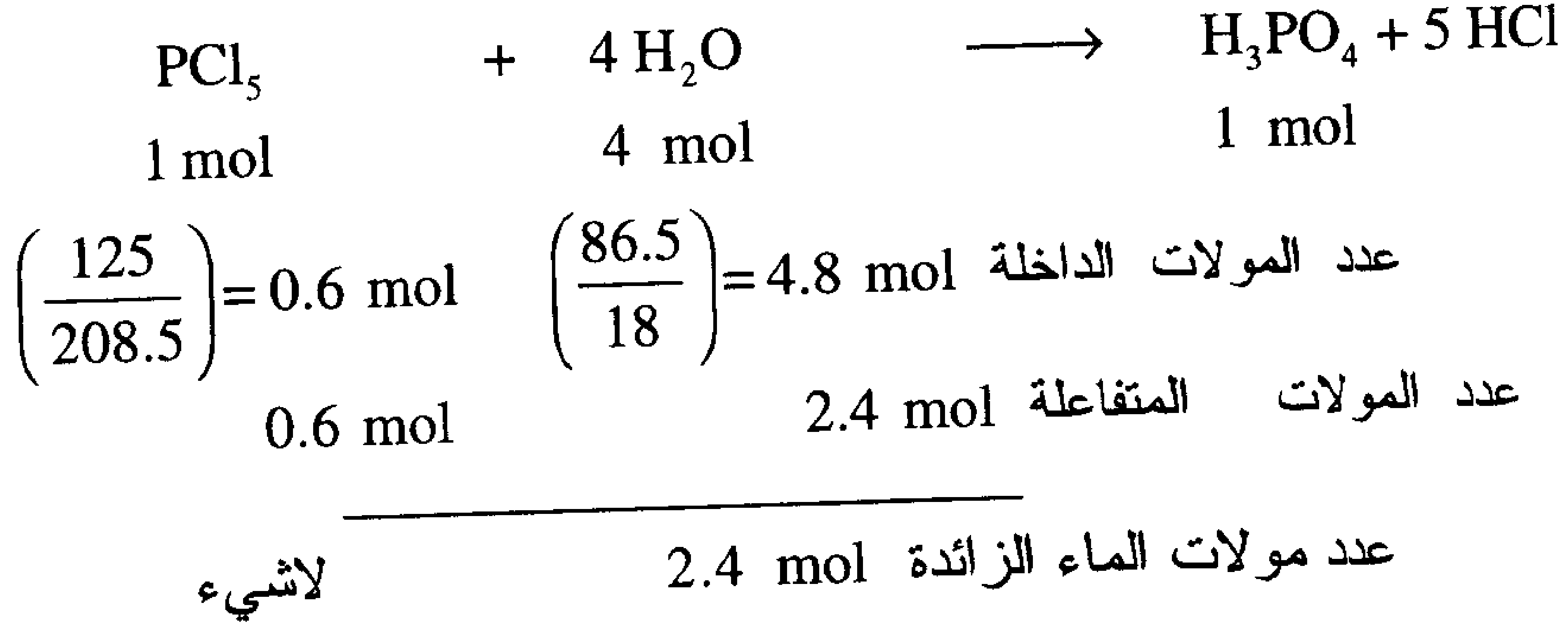
$$x_2 = \frac{125 \times 98}{208.5} = 58.75 \text{ gm}$$

∴ من الواضح أن خامس كلوريد الفسفور هو المادة المحددة وأن الماء هو المادة الزائدة .

مقدار الزيادة هو $86.5 - 43.17 = 43.33$ gm

c) النسبة المئوية للإنتاجية: $y = \frac{50}{58.75} \times 100 = 85.11\ \%$

ثانيا: طريقة المولية



$$PCl_5 \quad + \quad 4\,H_2O \quad \longrightarrow \quad H_3PO_4 + 5\,HCl$$

1 mol   4 mol   1 mol

عدد المولات الداخلة $\left(\frac{86.5}{18}\right) = 4.8$ mol $\left(\frac{125}{208.5}\right) = 0.6$ mol

عدد المولات المتفاعلة 2.4 mol   0.6 mol

عدد مولات الماء الزائدة 2.4 mol   لاشيء

واضح جدا أن الماء هو الزائد وأن خامس كلوريد الفسفور هو المادة المحددة .

مقدار الزيادة هو $4.8 - 2.4 = 2.4\,mol = (2.4\,mol)(\frac{18\,gm}{mol}) = 43.2$ جم

عدد مولات حامض الفسفوريك الناتج نظريا $x = \frac{0.6 \times 1}{1} = 0.6$ mol

كتلة حمض الفسفوريك $(0.6\,mol)\left(98\,\frac{gm}{mol}\right) = 58.8\,gm$

النسبة المئوية للناتج النظري (y) $y = \frac{50}{58.8} \times 100 = 85.03$

41 - خليط يحتوي على (1.0 kg) من ثاني كبريتيد الكربون (CS_2) و (2 Kg) من الكلور، عند مرور هذا الخليط عبر أنبوب ساخن ينتج رابع كلوريد الكربون CCl_4 وفقا للمعادلة: $CS_2 + 3\,Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$

a) عين المادة المحددة والزائدة ومقدار الزيادة .

b) حـــــدد كتلة CCl_4 الناتج فعليا عن التفاعل إذا كانت الإنتاجية لهذا التفاعل 70 % .

CS_2	+	$3Cl_2$	$\longrightarrow$	CCl_4 + S_2Cl_2	
1mol		3mol		1mol	
عددمولات المعادلة الموزونة		$\frac{1000}{76}=13.16$		$\frac{2000}{71}=28.17$	
عددمولات المواد المتفاعلة		9.39		28.17	x_1
زائدة CS_2 من		+3.77		صفر	

∴ المادة المحددة هي الكلور والزائدة هي ثاني كبريتيد الكربون

مقدار الزيادة 3.77 مول = 3.77 × 76 = 286.52 جم

$$x_1 = \frac{28.17 \ mol \times 1 \ mol}{3 \ mol} = 9.39 \ mol$$

النسبة المئوية للإنتاجية $y\,\% = \frac{x_2}{9.39 \ mol} \times 100 = 70$

كتلة الناتج الفعلي من رابع كلور الكربون:

$x_2 = 6.573 \ mol = (6.573 \ mol) \times (154 \ gm/mol) = 1012.4 \ gm$

42- مثال نموذجي (حساب الصيغة البسيطة والصيغة الجزيئية):

كربونات الباريوم، مسحوق أبيض يستخدم في صناعة الدهانات، والخزف (ceramics)، وله التركيب التالي: Ba 69.58 % , C 6.09 % , O 24.32 %

ما هي أبسط صيغة له ؟

الحل: 1) نفترض أن كتلة العينة (100 gm) ونحسب عدد مولات كل عنصر في هذا المركب بالاستفادة من النسبة المئوية الوزنية وذلك بقسمة النسبة الوزنية على الوزن الذري للعنصر:

$$(69.58\ \text{gm Ba})\left(\frac{1\ \text{mol Ba}}{137.3\ \text{gm Ba}}\right) = 0.5068\ \text{mol Ba}$$

$$(6.090\ \text{gm C})\left(\frac{1\ \text{mol C}}{12\ \text{gm C}}\right) = 0.5075\ \text{mol C}$$

$$(24.32\ \text{gm O})\left(\frac{1\ \text{mol O}}{16\ \text{gm O}}\right) = 1.52\ \text{mol O}$$

2) نكتب الصيغة وندل على عدد مولات كل عنصر برقم يقع إلى أسفل ويمين رمز العنصر (كدليل): $Ba_{0.5068}\ C_{0.5075}\ O_{1.520}$

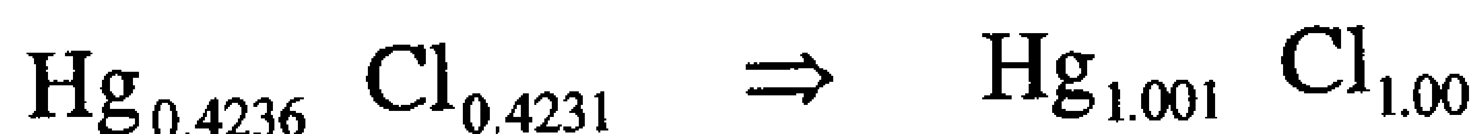
3) نقسم على أصغر رقم نجد: $Ba_1\ C_{1.001}\ O_{2.999}$

4) إن أبسط صيغه هي إذن: $Ba_1\ C_1\ O_3$

43- الكالوميل (Calomel) مسحوق أبيض يستخدم لعلاج مرض السفلس، له التركيب التالي:84.98% زئبق Hg و 15.02% كلور.ماهي أبسط صيغه ؟ .

$$(84.98\ \text{gm Hg})\left(\frac{1\ \text{mol Hg}}{200.6\ \text{gm Hg}}\right) = 0.4836\ \text{mol Hg}$$

$$(15.02\ \text{gm Cl})\left(\frac{1\ \text{mol Cl}}{35.50\ \text{g Cl}}\right) = 0.4231\ \text{gm Cl}$$



$$Hg_{0.4236}\ Cl_{0.4231} \Rightarrow Hg_{1.001}\ Cl_{1.00}$$

∴أبسط صيغة هي HgCl

44- مثال نموذجي: مركب كيميائي تبين أنه يحتوي على الباريوم والكبريت والأكسجين فقط . تم تحليله بحرق عينة منه كتلتها (0.8778 gm) في درجة مرتفعة من الحرارة وفي زيادة من الهواء، وتحولت كل ذرات الباريوم إلى أكسيد الباريوم BaO كتلته (0.5771) جم، وكل ذرات الكبريت إلى غاز ثالث أكسيد الكبريت SO_3، كتلته (0.3012) جم . أوجد أبسط صيغه لهذا المركب [رتب رموز المركب من اليسار إلى اليمين وفق Ba . S . O] .

الحــــل:

1) نحول كتلتي BaO و SO_3 من جرام إلى مول كما يلي:

$$(0.5771\ \text{gm Ba})\left(\frac{1\ \text{mol BaO}}{153.33\ \text{gm BaO}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol Ba}}{1\ \text{mol BaO}}\right)=0.00376\ \text{mol Ba}$$

$$(0.3012\ \text{gm } SO_3)\left(\frac{1\ \text{mol } SO_3}{80\ \text{gm } SO_3}\right)\left(\frac{1\ \text{mol S}}{1\ \text{mol } SO_3}\right)=0.00376\ \text{mol S}$$

2) نحول من مول (S , Ba) إلى جرام (S , Ba) كما يلي:

$$(0.00376\ \text{mol Ba})\left(\frac{137.33\ \text{gm Ba}}{1\ \text{mol Ba}}\right)=0.5169\ \text{gm Ba}$$

$$(0.00376\ \text{mol S})\left(\frac{32\ \text{gm S}}{1\ \text{mol S}}\right)=0.12048\ \text{gm S}$$

3) نحسب كتلة الأكسجين من الفرق بين كتلة العينة ومجموع كتلتي (S , Ba) نجد:

كتلة العينة = 0.8778 gm

كتلة (Ba + S) = 0.6368 gm

كتلة الأكسجين = 0.2410 gm

4) نحول كتلة الأكسجين إلى مول، نجد:

$$(0.2410\ \text{gm O})\left(\frac{1\ \text{mol O}}{16\ \text{gm O}}\right)=0.01506\ \text{mol O}$$

5) نكتب الصيغة ونضع عدد مولات كل عنصر كدليل:



$$Ba_{0.00376}\ S_{0.00376}\ O_{0.01506}$$

6) نقسم على أصغر رقم، نجد: $Ba_1\ S_1\ O_{4.005}$

∴ أبسط صيغة هي: $BaSO_4$

45- مركب كيميائي تبين أنه يحوي 30 % نيتروجين و 70 % أكسجين .
ماهي صيغته الجزيئية إذا علمت أن كتلته الجزيئية $(90 \pm 2\ \text{amu})$ ؟

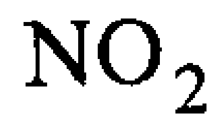
الحـــــل:

$$(30\ \text{gm N})\left(\frac{1\ \text{mol N}}{14\ \text{gm N}}\right) = 2.1429\ \text{mol N}$$

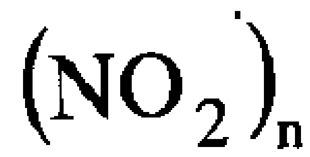
$$(70\ \text{gm O})\left(\frac{1\ \text{mol O}}{16\ \text{gm O}}\right) = 4.375\ \text{mol O}$$

∴ الصيغة هي:  $N_{2.1429}\ O_{4.375}$

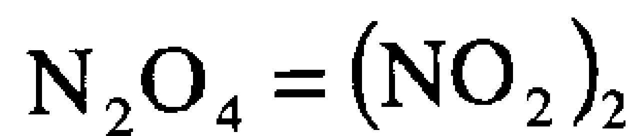
نقسم على أصغر رقم: $N_{1.00}\ O_{2.042}$

∴أبسط صيغة:  NO_2

وزن أبسط صيغه: 46 gm

الصيغة الجزيئية:  $(NO_2)_n$

$$n = \frac{(90 \mp 2)}{46} = \frac{92}{46} = 2.00$$

∴ الصيغة الجزيئية هي:  $N_2O_4 = (NO_2)_2$

46- مركب يحتوي على السترنسيوم (Sr) والكبريت (S) والأكسجين (O) فقـط . كانت نسبة (Sr) 47.7 % و (S) 17.46 %، فـإذا كـــان الــوزن الجزيئـــي لهذا المركب (184 gm/mol) . أوجد الصيغة الأولية (أبسط صيغة) والصيغـــة الجزيئية لهذا المركب .

الحـــل:

النسبة المئوية للأكسجين $100 - (47.7 + 17.46) = 34.34$

$$(47.7\ \text{gm Sr})\left(\frac{1\ \text{mol Sr}}{87.5\ \text{gm Sr}}\right) = 0.5451\ \text{mol Sr}$$

$$(17.46\ \text{gm S})\left(\frac{1\ \text{mol S}}{32\ \text{gm S}}\right) = 0.5456\ \text{mol S}$$

$$(34.84\ \text{gm O})\left(\frac{1\ \text{mol O}}{16\ \text{gm O}}\right) = 2.1775\ \text{mol O}$$

الصيغة الأولية هي : $Sr_{0.5451}\ S_{0.5456}\ O_{2.1775}$

تقسيم على أصغر رقم: $Sr_{1.00}\ S_{1.0009}\ O_{3.9947}$

أبسط صيغة هي : $SrSO_4$

وزن أبسط صيغة: 183.678

الصيغه الجزيئية: $(SrSO_4)_n$

$$n = \frac{184}{183.67} = 1.002 \approx 1.00$$

∴ الصيغة الجزيئية هي: $SrSO_4 = (SrSO_4)$

47– مركبان كيميائيان يحتويان على عنصري الكلـــور والفســـفور فقــط، نســبة الكلور فيهما كما يلي:

المركب	Cl %	الوزن الجزيئي
(1)	77.5	137
(2)	85.0	208

a) أوجد أبسط صيغه . b) أوجد الصيغة الجزيئية لكل مركب .

c) بين أن كتلة عنصري الكلور والفسفور في كل من المركبين تتفق مع قانون النسب المتضاعفة

الحـــــل:

المركب :(1)

a) $P\,\% = 100 - 77.5 = 22.5$

$$(77.5\ \text{gm Cl})\left(\frac{1\ \text{mol Cl}}{35.5\ \text{gm Cl}}\right) = 2.1831\ \text{mol Cl}$$

$$(22.5\ \text{gm P})\left(\frac{1\ \text{mol P}}{30.97\ \text{gm P}}\right) = 0.7265\ \text{mol P}$$

a) ∴ الصيغة الأولية هي: $P_{0.7265}\ Cl_{2.1831}$ أو PCl_3

∴ أبسط صيغة هي PCl_3 ، وزن أبسط صيغة = 137.47 جرام

b) ∴ الصيغة الجزيئية هي $(PCl_3)_n$

$$n = \frac{137.47}{137} = 1.003 \approx 1.00$$

b) الصيغة الجزيئية هي: PCl_3 وهو مركب ثالث كلور الفسفور .

وبنفس الطريقة نجد أن للمركب الثاني الصيغة الجزيئيه التالية: PCl_5

c) نجد أن كتلة الكلور المختلفة والتي تتحد مع كتلة ثابتة من الفسفور هي 1:3 و 1:5 وهي نسبة عددية بسيطة .

48- تزن عينة من مادة عضوية(1.2610 gm) وتحتوي على (0.624 gm) من الكربون، و (0.065 gm) من الهيدروجين و(0.364 gm)من النتيروجين و (0.208 gm) من الأكسجين فقط، فاذا كان وزنها الجزيئي(194 gm/mol) فأوجد صيغتها الجزيئية .

الحـــــــل:

	C	H	N	O	الصيغة
1) وزن العنصر	0.624 gm	0.065 gm	0.364 gm	0.208 gm	
2) نحول إلى مول	$\frac{0.624}{12}$	$\frac{0.065}{1}$	$\frac{0.364}{14}$	$\frac{0.208}{16}$	
مول	0.052	0.065	0.026	0.013	
3) نقسم على أصغر رقم	4.00	5.00	2.00	1.00	
4) أبسط صيغة					$C_4H_5N_2O_1$
5) وزن أبسط صيغة					97
6) الصيغة الجزيئية					$(C_4H_5N_2O_1)_n$
7) عدد التضاعف					$n = \frac{194}{97} = 2$



8) الصيغة الجزيئية $C_8H_{10}N_4O_2 = (C_4H_5N_2O)_2$

49- أحرقت عينة من مادة عضوية كتلتها (0.9214 gm) جم تحوي الـــهيدروجين والكربون فقط وجمعت نواتج الاحتراق (CO_2 من 3.0806 gm) و (0.7206 gm من H_2O) . a) احسب النسبة المئوية لمكونات هذه العينة .
b) أوجد أبسط صيغه . c) أوجد صيغتـــها الجزيئيـــة إذا علمـــت أن وزنـــها الجزيئي هو: (92 gm/mol) . d) حاول كتابة صيغتها البنائية .

الحـــــــل:

$$(3.0806\text{gm } CO_2)\left(\frac{1\text{mol}CO_2}{44\text{ gm}CO_2}\right)\left(\frac{1\text{molC}}{1\text{mol}CO_2}\right)\left(\frac{12\text{gmC}}{1\text{molC}}\right) = 0.8402\text{gm C} \quad \text{(a}$$

كتلة الهيدروجين $0.9214 - 0.8402 = 0.0812 \text{ gm H}$

كما ويمكن حساب كتلة الهيدروجين بنفس طريقة حساب كتلة الكربون السابقة .

$$C\ \% = \frac{0.8402}{0.9214} \times 100 = 91.19$$

$$H\ \% = \frac{0.0812}{0.9214} \times 100 = 8.813$$

b) إيجاد أبسط صيغة:

C	H
91.19 gm	8.813 gm
$\frac{91.19}{12} = 7.5992$	$\frac{8.813}{1} = 8.813$
$\frac{7.5992}{7.5992} = 1.00$	$\frac{8.813}{7.5992} = 1.159$

أبسط صيغة $C_{1.00}\ H_{1.159}$ ، وزن أبسط صيغة = 13.159

c) الصيغة الجزيئية هي: $(C_{1.00}\ H_{1.159})_n$

$$n = \frac{92}{13.159} = 6.9914 \approx 7$$

∴ الصيغة الجزيئية هي: $C_7H_{8.11} \approx C_7H_8$

وهو مركب التولوين $C_6H_5 - CH_3$

مسائل غير محلولة مع أجوبتها

(في المعادلة الكيميائية والحساب الكيميائي)

1-أوزن المعادلات التالية:

(i) $Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + NaI$

(ii) $NH_4Cl + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaCl_2 + NH_3 + H_2O$

(iii) $Na_2O + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O + NH_3$

(iv) $NH_3 + O_2 \longrightarrow NO + H_2O$

(v) $Ca(OH)_2 + SO_2 + O_2 \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2O$

(vi) $MnO_2 + 4\,HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$

(vii) $V_2O_5 + H_2 \longrightarrow V_2O_3 + H_2O$

(viii) $Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + HNO_3$

(ix) $(NH_4)_4Cr_2O_7 \longrightarrow N_2 + H_2O + Cr_2O_7$

(x) $Ca_3N_2 + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + NH_3$

(xi) $CaC_2 + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$

(xii) $Al_2S_3 + H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + H_2S$

(xiii) $NH_3 + F_2 \longrightarrow N_2F_4 + HF$

(xiv) $PI_3 + H_2O \longrightarrow HI + H_3PO_4$

(xv) $FeS_2 + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2$

(xvi) $C_4H_{10} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$

(xvii) $As_4O_6 + I_2 + H_2O \longrightarrow As_2O_5 + HI$

(xviii) $B_2O_3 + C \longrightarrow B_4C + CO$

(xix) $Bi + O_2 \longrightarrow Bi_2O_3$

2- لديك التفاعل التالي:



$$2\,Fe(NO_3)_3 + 3\,Na_2CO_3 \longrightarrow Fe_2(CO_3)_3 + 6\,NaNO_3$$

a) كم ذرة Na يوجد في كل طرف من هذه المعادلة ؟

b) كم ذرة كربون يوجد في طرفي المعادلة ؟

c) كم ذره O يوجد في كل طرف من المعادلة ؟

ج: 6 (a . 3 (b . 27 (c

3- وازن المعادلات التالية:



a) $Na_3PO_4 + CaCl_2 \longrightarrow NaCl + Ca_3(PO_4)_2$



b) $Sn + AgNO_3 \longrightarrow Sn(NO_3)_2 + Ag$



c) $Ba(NO_3)_2 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + NH_4NO_3$



d) $C_2H_6 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$

4- عينة من الأمونيا كتلتها (34.0 gm)،تبين أنها تتركب من(6.0 gm) هيدروجين و(28.0 gm) من النيتروجين . وعينه من الهيدرازين كتلتها (32.0 gm) تبين أنها تتركب من (4.0 gm) هيدروجين و (28.0 gm) نيتروجين .

a) من أجل 1.0 جرام من الهيدروجين احسب من المعطيات أعلاه النسبة الوزنية للهيدروجين إلى النيتروجين في كل مركب .

b) بأخذ وزن ثابت من الهيدروجين(1.00 gm) في كل حالة بين أن نسبة وزن النيتروجين في كل من المركبين المذكورين أعلاه تتفق مع قانون النسب المتضاعفة .

ج: $0.21\ g\,H/g\,N$ (b $0.14\ g\,H/g\,N$

5- إذا أعطينا الكربون -12 كتلة نسبية مقدارها 24.0000 amu، فما هي الكتلة الذرية للهيدروجين نسبة إلى الكربون ؟

ج: 2.0158 amu

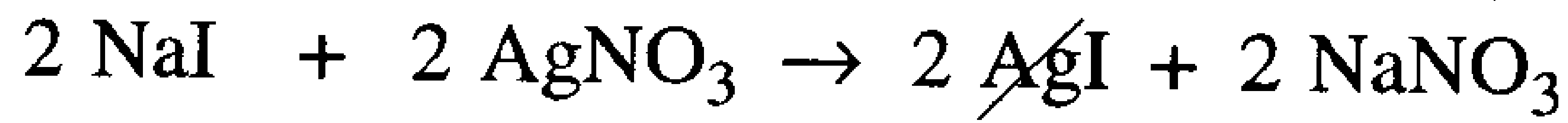
6- اكتب صيغة المركب الأيوني الذي يتركب من الأزواج الأيونية التالية:
(تذكر بأن الأيون الموجب يوضع على اليسار أولا) .

a) Cl^- , K^+ d) NH_4^+ , Cl^-
b) Ca^{+2} , S^{-2} e) Mg^{+2} , SO_4^{-2}
c) Na^+ , Br^- f) Ca^{+2} , OH^-

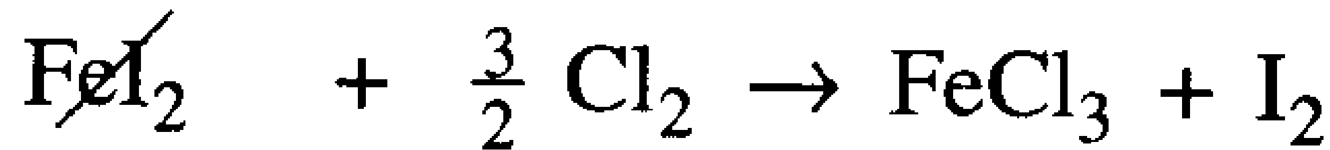
ج:

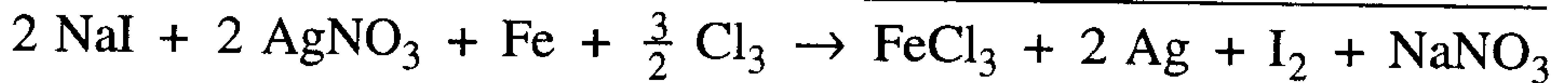
a) KCl d) NH_4Cl
b) CaS e) $Mg\ SO_4$
c) NaBr f) $Ca(OH)_2$

7- ينتج اليود (I_2) تجاريا وفق الطريقة التالية من محلول ملحي يحوي NaI .


$$2\,NaI + 2\,AgNO_3 \rightarrow 2\,AgI + 2\,NaNO_3$$


$$2\,AgI + Fe \rightarrow FeI_2 + 2\,Ag$$


$$FeI_2 + \frac{3}{2}\,Cl_2 \rightarrow FeCl_3 + I_2$$


$$2\,NaI + 2\,AgNO_3 + Fe + \frac{3}{2}\,Cl_3 \rightarrow FeCl_3 + 2\,Ag + I_2 + NaNO_3$$

كم جراما من نترات الفضة يلزم للحصول على جرام واحد من اليود ؟ .

ج: 1.34 جرام .

-8 احسب كتلة الصيغة للمركبات التالية واكتب اسم المركب:

a) $Ca(NO_3)_2$ b) $Mg_3(PO_4)_2$ c) $(NH_4)_2SO_4$
d) NaOH e) $CO(NH_2)_2$ f) $C_{12}H_{22}O_{11}$

ج:

a)	164	نترات الكالسيوم	d)	40	هيدروكسيد الصوديوم
b)	262.9	فوسفات الماغنسيوم	e)	60	اليوريا
c)	132	كبريتات الأمونيوم	f)	342	السكروز

-9 a) كم جزئيا وكم ذرة يوجد في (0.750 مول) من كربونات الأمونيوم ؟
b) كم مولا يوجد في (250 gm) من كبريتات الكالسيوم (الجبس) ؟
c) كم جراما من KNO_3 يتوجب إذابته في لتر من الماء لنحصل على محلول تركيزه (2 مول/ لتر) ؟

ج: a) 4.52×10^{23} b) 1.84 mol c) 202 gm

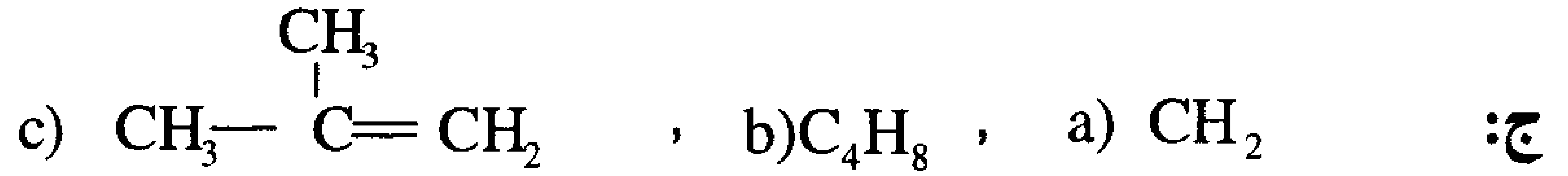
10 – a) احسب النسبة المئوية للعناصر الداخلة في تركيب المركب التالي $(NH_4)_2SO_4$.
b) احسب النسبة المئوية للعناصر المكونة لحمض الفسفوريك H_3PO_4

ج:
a) 21.2 % N , 6.06 % H , 24.24 % S , 48.48 % O
b) 3.06 % H , 31.63 % P , 65.31 O

11- ايزوبيوتلين (Isobutylene) مادة أولية في صناعة المطاط الصناعي . عينة من هذه المادة كتلتها (0.6481 gm) تبين أنها تحوي (0.555 gm) من الكربون والباقي هيدروجين . حدد وزنها الجزيئي فتبين أنه يساوي (57 جم/مول) .

a) ما هي أبسط صيغه ؟ b) ما هي صيغتها الجزيئية .

c) أقترح صيغة بنائية لهذا المركب .



ج: a) CH_2 ، b) C_4H_8 ، c) $CH_3-C(CH_3)=CH_2$

12- يتفاعل الصوديوم مع الأكسجين لتكوين بيروكسيد الصوديوم (Sodium peroxide) .

a) ماهي أبسط صيغة للمركب إذا تكون من اتحاد (0.4681 gm) صوديوم مع (0.3258 gm) من الأكسجين ؟

b) بناء على ماسبق،كم جراما من الصوديوم يتحد مع (1.000 gm) من الأكسجين ؟

c) يوجد أكسيد آخر للصوديوم يدعى أكسيد الصوديوم (Sodium oxide) استخدم جواب (b) فقط في حساب عدد الجرامات الممكنة من الصوديوم التي ترتبط مع (1.000 gm) من الأكسجين في أكسيد الصوديوم .

d) عينة من أكسيد الصوديوم، تبين أن (1.145 gm) من الصوديوم تتحد مع (0.3983 gm) من الأكسجين فكم جراما من الصوديوم يمكن أن يتحد مع (1.000 gm) من الأكسجين لينتج أكسيد الصوديوم .

e) بمقارنة الأجوبة في (c) و (d) فهل ينطبق قانون النسب المتضاعفة في هذين المركبين ؟ وما نسبة كتلة الصوديوم في الأكسيدين التي تتحد مع (1.000 gm) من الأكسجين ؟

f) أوجد أبسط صيغه للأكسيد الثاني .

ج: b) 1.437 g Na a) NaO

c) some possible answers are   إليك بعض الأجوبة الممكنة:

$2.874\ \text{gm Na}(\text{from } 2 \times 1.437\ \text{gm Na})$

$4.311\ \text{gm Na}(\text{from } 3 \times 1.437\ \text{gm Na})$

$5.748\ \text{gm Na}(\text{from } 4 \times 1.437\ \text{gm Na})$

$0.7185\ \text{gm Na}(\text{from } \frac{1}{2} \times 1.437\ \text{gm Na})$

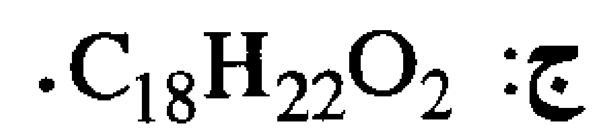
d) 2.875 gm Na

e) $$\frac{1.437\ \text{gm Na} / 1.000\ \text{gm O in sodium peroxide}}{2.875\ \text{gm Na} / 1.000\ \text{gm O in sodium oxide}} = \frac{1}{2}$$

نعم، إن المركبين يوضحان قانون النسب المتضاعفة .


f) Na_2O

13- أنجزت أبحـاث لتحديد هرمون جنسي، وجمع لـهذه الغايـة آلاف اللـترات من بول نساء حوامل ومن ثم اسـتخدمت لعـزل أقـل مـن جـرام واحـد مـن الـهرمون . تبيـن بـالتحليل الكيفـي أن الـهرمون يـتركب مـن الكربـون والهيدروجين والأكسجين، وعند حـرق عينـة منـه كتلتـها (6.853 mg) نتـج (20.08 mg) من CO_2 و (5.023 mg) مـن H_2O . حـدد الـوزن الجزيئـي للهرمون فوجد أنه يساوي (270) . ما هي صيغته الجزيئية ؟


ج: $C_{18}H_{22}O_2$.

14- مركب للزئبق كتلة صيغته (519 جرام/مول)، ويحـوي % 77.26 مـن الزئبق (Hg) و (% 9.25) من الكربون و (% 1.17) من الـهيدروجين والبـاقي أكسجين . a) أوجد أبسط صيغة للمركب . b) أوجد صيغتـه الجزيئيـة (رتـب الذرات من اليسار وفق Hg , C , H , O) .


ج: b) $Hg_2C_4H_6O_4$ a) $HgC_2H_3O_2$

15- يتفاعل الزنك (Zn) والكبريت (S) لتكوين كبريتيد الزنك (ZnS) وفقا للتفاعل الأتي :

$$Zn + S \longrightarrow ZnS$$

فإذا خلط (25.0 gm) من الزنك مع (30.0 gm) من الكبريت ونتج (35.0 gm) من كبريتيد الزنك .

a) عين المادة المحددة والزائدة ومقدار الزيادة .

b) احسب كتلة كبريتيد الزنك ZnS المتكون (نظريا) .

c) احسب النسبة المئوية للإنتاجية كبريتيد الزنك .

ج: a) الزنك هو المادة المحددة والكبريت زائدة ويبقى 17.7 gm كبريت .

b) 34.3 gm من ZnS .   c) 93.83 % .

16- كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) قادرة على إزالة غاز ثنائي أكسيد الكبريت SO_2 من الغازات المنصرفة من مداخن الأفران وفق التفاعل:

$$CaCO_3 + SO_2 \longrightarrow CaSO_3 + CO_2$$

وفي تجربة ما تم تعريض(2 55 gm) من $CaCO_3$ إلى (135 gm) من SO_2 بوجود زيادة من الكيماويات (المركبات) الأخرى اللازمة للتفاعل .

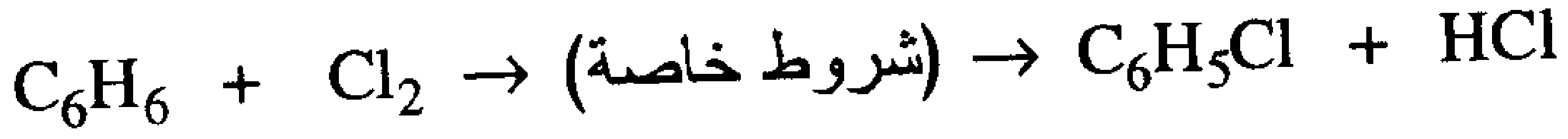
a) عين المادة المحددة والزائدة ومقدار الزيادة .

b) ماهي كمية $CaSO_3$ الناتجة (نظريا) ؟

c) إذا نتج عن التفاعل (198 gm) فقط من $CaSO_3$ فما هي النسبة المئوية للإنتاجية لمركب $CaSO_3$ ؟

ج: a) SO_2 هي المادة المحددة، و $CaCO_3$ الزائدة، مقدار الزيادة يساوي 44.06 gm .   b) 253.13 جرام   c) 78.22 % .

17– طلب أستاذ باحث من مساعده تحضير (100 gm) من كلـــور البـــنزين مـــن تفاعل البنزين (C_6H_6) مع الكلور وأن يتوقع نسبة مئويــــة للإنتاجيـــة مقدراهـــا (65%) ماهي أقل كمية من البنزين التي تعطي (100 gm) من كلور البنزين علما أن معادلة التفاعل هي:



$$C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow (\text{شروط خاصة}) \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$$

ج: 106.67 جرام

18– أذيبت عينة كتلتها 1.85 gm لخليط من $CuBr_2$، $CuCl_2$ في المـــاء، وبعـــد التفاعل رشحت المادة الصلبة المتكونة والتي هي عبارة عن خليط من AgBr و AgCl وغســلت ثـــم جففـــت فوجـــد أن كتلتـــها تســـــاوي 3.420gm. ما هي النسبة المئوية لمادة $CuBr_2$ في الخليط الأصلي ؟ .

ج: $\%CuBr_2 = 62.43\%$

19–عينة من مادة عضوية كتلتها 1.512 جرام أحرقت مع الأكســـجين وأنتجـــت 4.62 جرام من ثاني أكسيد الكربون (CO_2)، 2.268 جرام من الماء (H_2O) فـــإذا كان وزنها الجزيئى (72amu) .

(i) أوجد الصيغة الجزئية لهذه المادة .

(ii) احسب النسبة المئوية لعناصر هذه المادة .

ج: (i) C_5H_{12}

(ii) H=16.67 C=83.33%

20- خليط من كلوريد الفضة (AgCl) وبرميد الفضة (AgBr) كتلتـــــه 4.0 جـــم وعدد مولاته 0.023مول . احسب كتلة كل من مكونات الخليط .

ج: AgCl = 1.045 gm ،AgBr = 2.955 gm

21- عينة من مركب تزن 2.0 جرام تحتوي على كربون وهيدروجين وكـــبريت S,H,C فقط تفاعلت مع الكلور (Cl_2) ونتج 9.958 جم من CCl_4 (النـــاتج مــن اتحاد كل الكربون في العينة مع Cl_2) . عينة أخرى من نفس المركب كتلتــها 4.0 جم تفاعلت أيضا مع الكلور (Cl_2) نتج عنها 6.62 جم من SCl_2 (الناتج من اتحاد الكبريت في العينة مع Cl_2) . أوجد الصيغة الأولية لهذا المركب .

ج: SC_2H_6

22- تم احراق 2.86 جم من خليط يحتوي بيوتين C_4H_8 وبيوتان C_4H_{10} مع زيادة من الأكسجين وينتج من هذا الاحتراق 8.8 جم من CO_2 , 4.14 جم من H_2O احسب كتلة كل من البيوتين والبيوتان في الخليط الأصلي .

ج: كتلة البيوتين = 1.12 جم وكتلة البيوتان = 1.74 جم

الباب الثالث

بنية الذرة - الوزن الذري

Structure of the atoms
Atomic weights

تعريف الذرة : هي عبارة عن جسيم متناهي في الصغر يحتوي على نواة وتكوّن معظم كتلة الذرة (massive nucleus) ، هذه النواة تحتوي على بروتونات موجبة الشحنة (P^+) ونيترونات متعادلة الشحنة ($n°$) ومن ثم فإن النواة موجبة الشحنة تتعادل مع إلكترونات (e^-) سالبة الشحنة التي تدور حول النواة بحيث إن الذرة متعادلة كهربائياً وشحنتها الإجمالية صفر .

وهذا التعريف يجمع تصور كل من رذرفورد (Rutherford) وبوهر (Bohr) وعلى أساسه وضع كل منهما نموذجاً للذرة . ونسمي مكونات الذرة أي كل من البروتونات والنيترونات والإلكترونات بالجسيمات دون الذرية Subatomic particles .

الإلكترون Electron (e^-)

تأكّد وجود الإلكترون في الذرة بناء على شواهد معملية (experimental evidences) من خلال تجارب أجراها (Plucker) بلوكر عام 1885 على أشعة المهبط (Cathode rays) وتحقق أن لها الخصائص التالية :

1- تتحرك في خط مستقيم بعيداً عن (المهبط Cathode) .

2- يمكن لهذه الأشعة أن تنحرف أو تنثني عن مسارها بتأثير مجال كهربائي أو مغناطيسي باتجاه يدل على أن الجسيمات تحمل شحنة كهربائية سالبة .قاس العالم (Mellikan) ما بين (1909 - 1913) شحنة الإلكترون e^- بتجربته الخاصة بارتفاع وهبوط قطرات من الزيت مشحونة في وجود وغياب مجال كهربائي فوجد القيمة (كولوم $e = 1.6022 \times 10^{-19}$ C) وحدد لها قيمة نسبية (1-) .

ويحـــدد كتلة الإلكترون من العـــــلاقة بيــن شـــحنته ووزنـــه التـــي حددهـــا (Thomson) عام (1897) $e / m = 1.7588 \times 10^8 \ C / gm$

$$\frac{1.6022 \times 10^{-19} \ C}{m} = 1.7588 \times 10^{8} \quad C/gm$$

$$m = 9.1096 \times 10^{-28} \ gm$$

وهو يساوي تقريباً $\frac{1}{1837}$ من كتلة ذرة الهيدروجين .

البروتون P^+ (Proton) :

لاحظ جولدستين عام (1886) ظهور آثار ضوئية على السطح الداخلي لأنبوبـــة الكاثود خلف كاثود مثقوب . وهذا يدل على وجود أشعة موجبة تتحرك في الأنبوبة وجزء منها اخترق ثقوب الكاثود وظهر على نهايتـــها . واعتمـــاداً علـــى الغـــاز المستخدم لتوهج الأنبوبة قبل تفريغها تمكن من الحصول على أصغر هذه الشـــحنات الموجبة عندما استخدم الهيدروجين في عملية التوهج .

هذا الجسيم له نسبة e/m تساوي $9.579 \times 10^4 \ C/gm$ ، واتضح أن الشحنة المطلقة على هذا الجسيم هي نفس شحنة الإلكترون 1.6022×10^{-19} وحيـــــث إنها موجبة فحدد لها القيمة النسبية (+1) .

النيترون (n°) (Neutron) :

لاحظ رذرفورد أن قرابة نصف الكتلة النووية فقط يمكن تعديلها بالبروتونـــات وجّه هذا التناقض أنظار الباحثين للبحث عن حل لهذه المشكلة لا يخـــل بـــالتوازن الحاصل في الذرة من ناحية الشحنة حتى اكتشـــف شـــادويك (Chadwick) عـــام 1932 وجود جسيم ليس له شحنة وكتلته تساوي كتلة البروتون ويوجد داخل النـــواة وأطلق عليه اسم النيترون (n°) .

- **أهم دوال الذرة :** (آ) العدد الذري z (the atomic number) :

$Z = P^+ = e^-$ .... (1)

(ب) الوزن الذري A (the atomic mass) :

$A = n^\circ + P^+$ ....(2)

وتعتبر الدالة (آ) هي الأهم في تحديد هوية الذرة ومن ثم تحدد فاعليتها وصفاتها الكيميائية وعليه يكون :

$n = A - Z$ ....(3)

- **النظائر Isotopes :**

حصل العالمان (Thomson & Aston) عام (1912 - 1913) عند دراسة تحديد النسبة (e/m) للأيونات الموجبة لغاز النيون (Ne) على نتائج غير متوقعة ولم يمكن تفسيرها إلا إذا اعتبرنا أن 91 % من الذرات لها وزن طبيعي و 9 % من الذرات أثقل من الوزن الطبيعي ، وقد أدى هذا الاكتشاف إلى الحقيقة التالية:

إن ذرات العنصر الواحد يمكن أن تختلف كتلتها قليلاً عن بعضها البعض وقد سميت هذه الذرات المختلفة في الوزن " النظائر Isotopes " علماً أن لهذه الذرات الصفات الكيميائية نفسها ، إلا أن لها صفات إشعاعية مختلفة وأوزاناً ذرية مختلفة. وهذه الحقيقة أدت إلى تعديلين في نظرية دالتون (Dalton Atomic Theory) .

أدى اكتشاف النشاط الإشعاعي Radio activity إلى تعديل الافتراض الأول لدالتون وهو أن ذرات العنصر لا تتغير ، كما أدى إلى تعديل الافتراض الثاني وهو أن ذرات العنصر متساوية في الكتلة ، واتضح من ذلك أن ذرات بعض العناصر يكون لها نفس العدد الذري ولكن تختلف في أوزانها الذرية نظراً لوجود نظائر لهذه العناصر ، هذه النظائر تكون موجودة في كل عنصر بنسبة معينة تسمى الوفرة المئوية .

- حساب متوسط الوزن الذري للعنصر :

يمكن تعريف متوسط الوزن الذري لعنصر بأنه متوسط أوزان نظائره الطبيعية .ويعتبر مطياف الكتلة (mass spectrometer) أدق وسيلة لتعيين الأوزان الذرية للعناصر ولقد اتفق المكتب الدولي للقياسات عام (1961) على اعتبار ذرة الكربون ^{12}C هي " العيار Standard " لقياس الأوزان الذرية للعناصر واختيرت ذرة الكربون ووزنها (12 amu) وحدة وزنية ذرية (atomic mass unit)) وتوزن ذرات العناصر بالنسبة لها وعليه فإن كتلة ذرة الهيدروجين أو وزن وحدة وزن ذرية (1 amu) يساوي $\frac{1}{12}$ من وزن ذرة الكربون ^{12}C .

فمثلاً نجد أن الوزن الذري للكربون في الجداول الدولية للأوزان الذرية 12.011 بينما وزن ذرة الكربون القياسية ^{12}C = 12 amu ، وهنا يجب أن نفوق بين الوزنين الأول 12 amu وهو وزن ذرة الكربون $^{12}_{6}C$ بينما الثاني هو الكربون الطبيعي الذي يحتوي على كمية قليلة من $^{13}_{6}C$ وكمية أقل بكثير من $^{14}_{6}C$ بالإضافة إلى $^{12}_{6}C$ بنسبة 98.892 % وعليه يكون متوسط الوزن الذري للكربون 12.011 amu وتسمى النسبة المئوية لتواجد النظير في العنصر بالوفرة الطبيعية NA (Natural Abundance) وبتقسيمها على 100 نحصل على الوفرة الجزئية x (fractional abundance) ، إذاً يكون :

$$x = \frac{NA}{100} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

ومن ثم فإن مجموع الوفرة الجزئية لنظائر أي عنصر تساوي الواحد :

$$\sum x_i = 1.00 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

وعليه يكون متوسط الوزن الذري لأي عنصر $\overline{m}$ مساوياً .

$$\overline{m} = m_1 \times x_1 + m_2 \times x_2 + m_3 \times x_3 + \cdots \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

حيث :

$m_1 \times x_1$ = مساهمة كتلة النظير الأول في متوسط الوزن الذري .

و $m_2 \times x_2$ = مساهمة كتلة النظير الثاني في متوسط الوزن الذري .

وهكذا ....

نذكر على سبيل المثال عنصر البوتاسيوم الذي له نظـــيران رئيســـيان ، الأول يمثل 93.10 % من الذرات وكتلـــة (38.9637 amu) ، والثـــاني يمثـــل 6.88 % وكتلة (40.974 amu) وقد تم تحديد نظير ثالث نادر جداً (39.974 amu) ووفرتـــه الطبيعية تساوي 0.001 % .

وعليه يكون الوزن الذري الوسطي للبوتاسيوم هو :

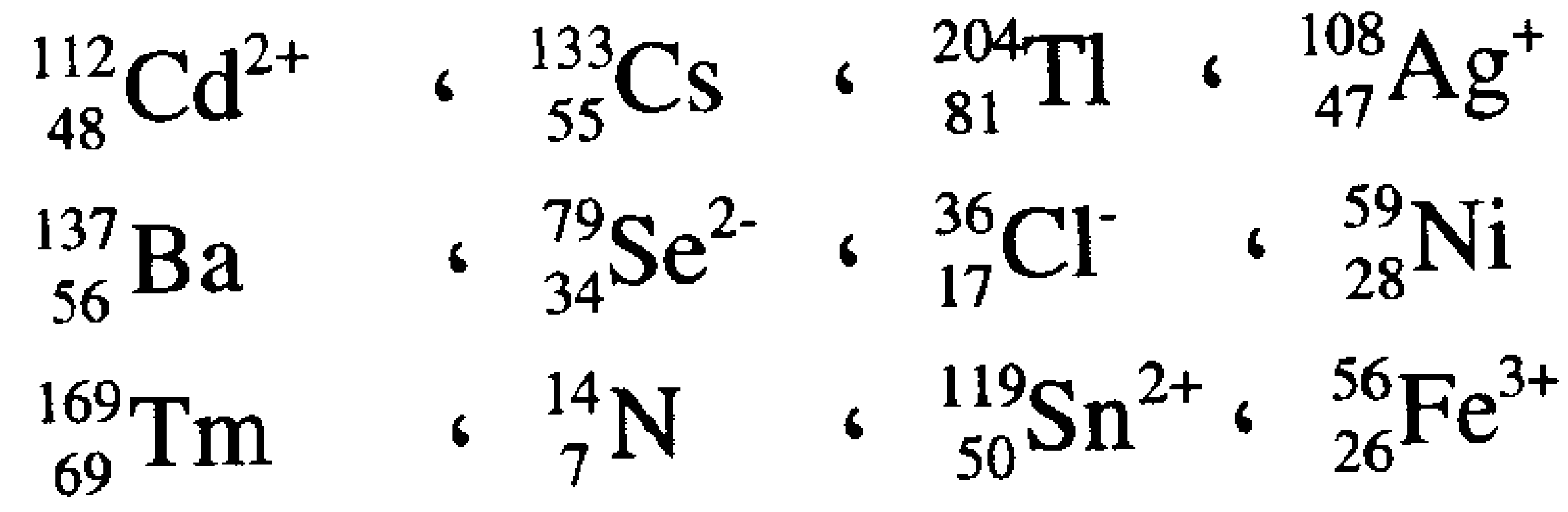
$$\overline{m} = 38.9637 \times 0.9310 + 40.974 \times 0.0688 + 39.974 \times 0.00001$$

$$= 36.2752 + 2.8190 + 3.997 \times 10^{-4}$$

$$= 39.0946 \quad \text{amu}$$

مسائل محلولة حول بنية الذرة

1 – ماهي أعـــداد البروتونـــات والنيترونات والإلكترونـــات فـــي كـل مــن العناصر التالية ؟



$^{112}_{48}Cd^{2+}$ ، $^{133}_{55}Cs$ ، $^{204}_{81}Tl$ ، $^{108}_{47}Ag^{+}$

$^{137}_{56}Ba$ ، $^{79}_{34}Se^{2-}$ ، $^{36}_{17}Cl^{-}$ ، $^{59}_{28}Ni$

$^{169}_{69}Tm$ ، $^{14}_{7}N$ ، $^{119}_{50}Sn^{2+}$ ، $^{56}_{26}Fe^{3+}$

الحل :

$$A = P^{+} + n^{\circ}$$

Cd^{2+} $Z = 48 \longrightarrow P^{+} = 48$

$e^{-} = 46$

$n^{\circ} = A - P^{+} = 112 - 48 = 64$

Cs $Z = 55 \longrightarrow P^{+} = 55$

$e^{-} = 55$

$n^{\circ} = 133 - 55 = 78$

Tl $Z = 81 \longrightarrow P^{+} = 81$

$e^{-} = 81$

$n^{\circ} = 204 - 81 = 123$

Ag^{+} $Z = 47 \longrightarrow P^{+} = 47$

$e^{-} = 46$

$n^{\circ} = 108 - 47 = 61$

$^{137}_{56}Ba$ $Z = 56 \longrightarrow P^{+} = 56$

$e^{-} = 56$

$n^{\circ} = 137 - 56 = 81$

$^{79}_{34}Se^{2-}$ $Z = 34 \longrightarrow P^+ = 34$
$e^- = 36$
$n° = 79 - 34 = 45$

$^{36}_{17}Cl^-$ $Z = 17 \longrightarrow P^+ = 17$
$e^- = 18$
$n° = 36 - 17 = 19$

$^{59}_{28}Ni$ $Z = 28 \longrightarrow P^+ = 28$
$e^- = 28$
$n° = 59 - 28 = 31$

$^{169}_{69}Tm$ $Z = 69 \longrightarrow P^+ = 69$
$e^- = 69$
$n° = 169 - 69 = 100$

$^{14}_{7}N$ $Z = 7 \longrightarrow P^+ = 7$
$e^- = 7$
$n° = 14 - 7 = 7$

$^{119}_{50}Sn^{2+}$ $Z = 50 \longrightarrow P^+ = 50$
$e^- = 48$
$n° = 119 - 50 = 69$

$^{56}_{26}Fe^{3+}$ $Z = 26 \longrightarrow P^+ = 26$
$e^- = 23$
$n° = 56 - 26 = 30$

2 – يحتوي عنصر النيون (Ne) على ثلاثة نظائر كتلتها هي : (21.99 . 20.99 . 19.99 amu) ووفرتهـــا الطبيعية هـــي علـــى التوالـــي (%8.83 , %0.25 , % 90.92). احسب متوسط الوزن الذري للنيون .

الحـــــــل :

$$\overline{m} = m_1 \times x_1 + m_2 \times x_2 + m_3 \times x_3$$

$$= 19.99 \times 0.9092 + 20.99 \times 0.0025 + 21.99 \times 0.0883$$

$$= 18.1749 + 0.0525 + 1.9217 = 20.169 \text{ amu}$$

3 تســاوي كتلة النظــائر الطبيعية لعنصــر البورون(B) (10.0129 & 11.0093 amu) وتبلغ النسبة المئوية للوفرة (19.7% & 80.3%) على التوالي . احسب الوزن الذري الوسطي للبورون .

الحـــل :

$$\overline{m} = 10.0129 \quad (0.197) + 11.0093 \quad (0.803)$$

$$= 1.9725413 + 8.8404679 = 10.813 \quad \text{amu/atom}$$

4 - يوجـد نظيـران طبيعيان للنحاس همــــا ^{63}Cu & ^{65}Cu وتســـاوي كتلتهـــما (62.9296 amu & 64.9278 amu) على التوالي . ويساوي الــوزن الذري للنحاس (63.546 amu) . احسب النسبة المئوية لكل نظير في قطعـة مـن النحاس .

الحــــل :

نفرض أن الوفرة الجزئية للنظير ^{63}Cu x فتكون الوفرة الجزئية للنظير الآخــر ^{65}Cu مساوية (1 - x) ومنه نجد :

$$62.9296 \quad (x) + 64.9278 \quad (1-x) = \quad 63.546$$

$$62.9296 \times x + 64.9278 - 64.9278 \times x = 63.546$$

$$-1.9982 \times x = -1.3818$$

$$x = 0.69152$$

وهي نسبة تواجد النظير ^{63}Cu (69.152 %)

ونسبة تواجد النظير ^{65}Cu تساوي (30.848 %) .

5- يوجد الحديد في صورة أربعة نظائر ، كتلة كل من النظائر الثلاثة الأولى هي amu (55.93 ، 56.93 ، 57.93) والنسبة المئوية لوفرتها هي على التوالي: 91.68% ، 2.17% ، 0.31% . فإذا كان متوسط الوزن الذري للحديد هو 55.85 amu . فما هي النسبة المئوية لوفرة النظير الرابع؟ وماهي كتلته ؟

الحل :

النسبة المئوية لوفرة النظير الرابع x هي :

$$x = 100 - (91.68 + 2.17 + 0.31) = 5.84\ \%$$

ومتوسط الوزن الذري للحديد يساوي :

$$\overline{m}_{Fe} = m_1 \times x_1 + m_2 \times x_2 + m_3 \times x_3 + m_4 \times x_4$$

$$55.85 = 55.93 \times (0.9168) + 56.93 \times (0.0217) + 57.93 \times (0.0031) + m_4 \times (0.0584)$$

$$= 51.2766 + 1.2354 + 0.1796 + m_4 \times (0.0584)$$

$$m_4 = \frac{55.85 - (51.2766 + 1.2354 + 0,1796}{0.0585}$$

$$= \frac{3.1584}{0.0585} = 53.9897$$

6 - يوجد عنصر المغنيسيوم الطبيعي في صورة ثلاثة نظائر ، أوزانها (23.99 , 24.99 , 25.99 amu) ، فإذا كانت الوفرة الطبيعية لأخف هذه النظائر (78.6 %) ومتوسط الوزن الذري للمغنيسيوم (24.30 amu) ، احسب النسبة المئوية للوفرة الطبيعية للنظيرين الآخرين.

الحل : الكثرة الجزئية للنظيرين الآخرين 0.214 = 0.786 − 1.0

نفرض أن الوفرة الطبيعية للنظير الثاني ذي الوزن (24.99) هي x فيكون :

الوفرة الجزئية للنظير الأول ذي الوزن (23.99) هي 0.786

الوفرة الجزئية للنظير الثاني ذي الوزن (24.99) هي x

∴ الوفرة الجزئية للنظير الثالث ذي الوزن (25.99) هي 0.214- x

ويكون :

$$24.30 = 23.99 \times (0.786) + 24.99(x) + 25.99 \times (0.214 - x)$$

$$24.30 = 18.85614 + 24.99 \times (x) - 25.99 \times (x) + 5.56186$$

$$\therefore x = 0.118 \ \& \ (0.214 - x) = 0.214 - 0.118 = 0.096$$

الوفرة الجزئية والنسبة المئوية لوفرة النظير الأول 0.786 و 78.60 %

الوفرة الجزئية والنسبة المئوية لوفرة النظير الثاني 0.096 و 9.6 %

الوفرة الجزئية والنسبة المئوية لوفرة النظير الثالث 0.11.8 و 11.8 %

المجموع 1.00 100

7 – يحتوي عنصر الليثيوم على نظيرين رئيسيين كتلتاهما هي :
(7.01601amu & 6.01513 amu) ، فإذا كان متوسط الوزن الذري لليثيـــوم هو(6.941 amu) . احسب الوفرة الجزئية ، والنسبة المئوية للنظيرين .

الحـــل :

نفرض أن الوفرة الجزئية للنظير الأول = x

فإن الوفرة الجزئية للنظير الثاني = 1.0 - x

$$6.941 = 7.01601 \times (1-x) + 6.01513 \times x$$

$$x = 0.0749$$

إذن النظير $^{6}_{3}Li$ وفرته الجزئية 0.0749 والطبيعية 7.49 %

النظير $^{7}_{3}Li$ وفرته الجزئية 0.9251 والطبيعية 92.51 % .

8 – يتكون الكلور المتوفر في الطبيعة من ^{35}Cl وله كتلة ذرية تعادل34.96885 amu و ^{37}Cl وله كتلة ذرية تعادل 36.9659 amu ومتوسط الوزن الذري للكلور هو 35.453 amu . ماهي النسبة المئوية لكل نظير في الكلور؟

الحـــــــل :

نفرض أن الوفرة الجزئية للنظير الأول هي x فتكون للثاني (1-x) ومنه نجد :

$$\bar{m} = m_1 \times x_1 + m_2 \times x_2$$

$$35.453 = 34.96885 \quad x + 36.96590\,(1-x)$$

$$= 34.96885\ x + 36.96590 - 36.96590\ x$$

$$1.5129 = 1.99705\ x$$

$$x = 0.7576$$

الوفرة الجزئية للنظير ^{35}Cl هي 0.7576 والطبيعية هي 75.76 % .

الوفرة الجزئية للنظير ^{37}Cl هي 0.2424 والطبيعية هي 24.24 %.

9 – الفضة الطبيعية مزيج من النظير ^{107}Ag ذي الكتلة الذريــة 106.9041 amu والنظير ^{109}Ag ذي الكتلة الذرية 108.9047 amu ومتوسط الوزن الذري للفضـــة هو (107.868 amu) . ماهي الوفرة الطبيعية لكل من النظيرين ؟ .

الحـــــل :

نفرض أن الوفرة الجزئية للنظير الأول هي x فتكون للثاني (1-x) ونجد :

$$\bar{m} = m_1 \times x_1 + m_2 \times x_2$$

$$107.868 = 106.9041 \times x + 108.9047\ (1-x)$$

$$\therefore 2.000\times = 1.0367$$

$$x = 0.51819 = 0.5182$$

الوفرة الجزئية للنظير ^{107}Ag تساوي 0.51819 والطبيعية هي 51.82 % .

الوفرة الجزئية للنظير ^{109}Ag تساوي 0.4818 والطبيعية هي 48.18 % .

مسائل غير محلولة حول بنية الذرة

1- هل بإمكانك أن تعلل سبب كون الأوزان الذرية لبعض العناصر (مثلCl، Cu) بعيدة عن كونها أعداداً صحيحة ؟ .

2- لماذا تركت فراغات في جدول مندلييف الدوري ؟

3- أي من العناصر التالية عناصر انتقالية ؟ .

Al . Ag . w . As . Ru . Sr

4- أي العناصر تؤلف العناصر الانتقالية الداخلية ؟ .

5- أي من هذه العناصر هالوجيني Na . Ca Fe . F . As ؟ .

6- أي من هذه العناصر يعتبر من فلزات الأتربة النادرة ؟ .

Se . Ne . Ba . B . Cu

7- اختر الذرة الأكبر حجماً : As Sn . Sd . Ge .

8- اختر الجسيم الأكبر حجماً من كل زوج .

آ) S أو Se ب) C أو N ج) Fe^{+2} أو Fe^{+3}

د) S أو S^{-2} هـ) O^{+} أو O^{-} .

9- اختر الجسيم ذا طاقة التأين الأعلى :

آ) Li أو Be ب) C أو N ج) S أو S^{+}

د) Be أو B هـ) N أو O و) Na^{+} أو Mg

ح) Ne أو Na .

10- الأكسجين والكبريت يقعان في المجموعة السادسة ، إلا أن تكافؤ الكبريت يصل إلى 6 في حين أن تكافؤ الأكسجين لا يتعدى 2.0 علل ذلك .

11- اختر الذرة الأكبر من بين الذرات التالية : S6 . Sn . As . Ge .

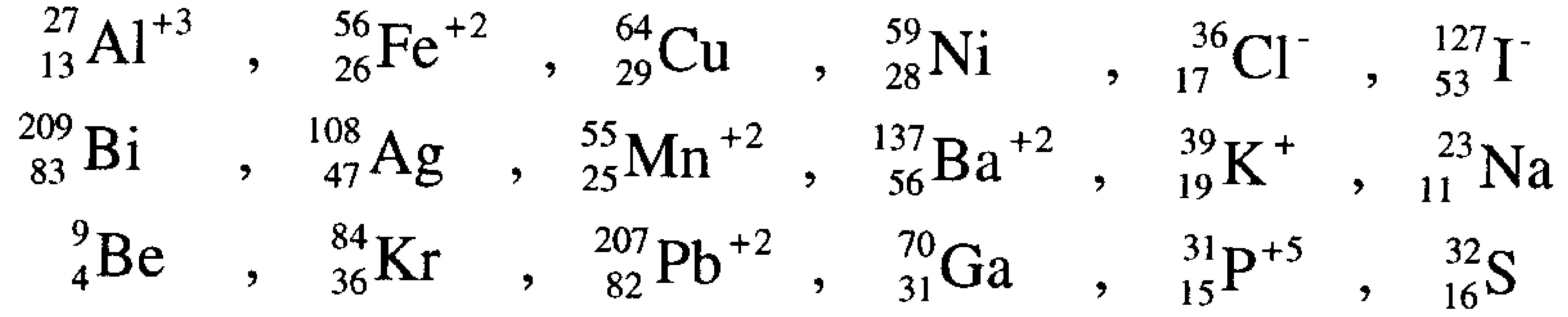
12- رتب ما يلي حسب تزايد الحجم . Ne , O^{-2} , F^{-} , Na^{+} , Mg^{+2} , N^{-3} .

13- اختر الذرة ذات طاقة التأين الأكبر من كل زوج .

آ) B أو C ب) O أو S ج) Cl أو As

14- لماذا تكون طاقة تأين الإلكترون الثاني دائماً أكبر من طاقة تأين الإلكترون الأول ؟

15- ماهي أعداد البروتونات والنيترونات والإلكترونات في كل من العناصر (الفلزات) التالية ؟



$^{27}_{13}Al^{+3}$, $^{56}_{26}Fe^{+2}$, $^{64}_{29}Cu$, $^{59}_{28}Ni$, $^{36}_{17}Cl^{-}$, $^{127}_{53}I^{-}$

$^{209}_{83}Bi$, $^{108}_{47}Ag$, $^{55}_{25}Mn^{+2}$, $^{137}_{56}Ba^{+2}$, $^{39}_{19}K^{+}$, $^{23}_{11}Na$

$^{9}_{4}Be$, $^{84}_{36}Kr$, $^{207}_{82}Pb^{+2}$, $^{70}_{31}Ga$, $^{31}_{15}P^{+5}$, $^{32}_{16}S$

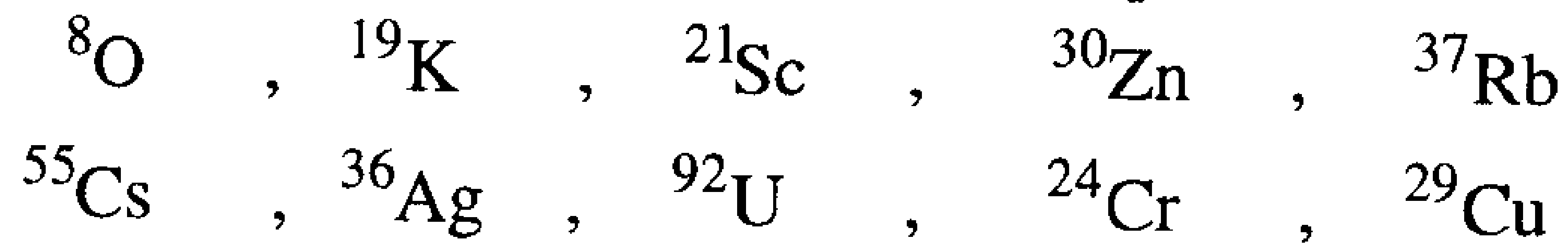
16- يوجد الكبريت في صورة أربعة نظائر كتلتها على الترتيب هي : (35.967 , 33.968 , 32.971 , 31.972 amu) ووفرتها الطبيعية هي (0.01 % , 4.22 % , 0.76 % , 95.0 %) بالترتيب نفسه احسب الوزن الذري الوسطي للكبريت .

ج : 32.06 amu .

17- يحتوي الجاليوم على نظيرين ^{71}Ga & ^{69}Ga كتلهم 68.9256 amu و 70.9247 بالترتيب نفسه ، فإذا علمت أن متوسط الوزن الذري للجاليوم 69.72amu ، احسب الوفرة الطبيعية لكل منهم .

ج: ^{71}Ga 40 % ; ^{60}Ga 60 % .

18 - ماهو الترتيب الإلكتروني للعناصر التالية ؟



^{8}O , ^{19}K , ^{21}Sc , ^{30}Zn , ^{37}Rb

^{55}Cs , ^{36}Ag , ^{92}U , ^{24}Cr , ^{29}Cu

19− يوجد للنيتروجين نظيران طبيعيان ، كتلة الأول $^{14}_{7}N$ (14.0031 amu) والثاني $^{15}_{7}N$ (15.0001 amu) ، فإذا كان متوسط الوزن الذري للنيتروجين 14.007 فاحسب الوفره الطبيعية (أو النسبة المئوية لانتشار) النيتروجين $^{15}_{7}N$ في الطبيعة .

ج : $^{15}_{7}N$ = 0.36 %

20- يوجد الكبريت الطبيعي في صورة أربعة نظائر ، كتلة كل منها (31.972 , 32.971 , 33.468 , 35.967 amu) ، فإذا كانت الوفرة الطبيعية لأخف هذه النظائر ^{31}S (95.01 %) ولأثقلها ^{35}S (0.01 %) .

احسب الوفرة الطبيعية للنظيرين الآخرين ^{32}S , ^{35}S

ج : $^{32}S = 0.76\ \%$, $^{33}S = 4.22\ \%$.

21- أكمل الفراغات الآتية

العنصر	Z	A	P^+	n	e^-
P	15	31	-----	-----	-----
Ti	-----	48	22	-----	-----
-----	37	85	-----	-----	-----
Hg	-----	-----	-----	122	80
Ce	-----	140	-----	82	-----
F^{+3}	-----	-----	-----	30	-----
-----	35	-----	-----	45	36
K	19	41	-----	-----	-----
Mm	25	55	-----	-----	-----
-----	40	90	-----	-----	-----
Pb	-----	-----	-----	126	82
Xe	-----	132	-----	78	-----
$Se^=$	-----	-----	-----	46	-----
Cd^{+2}	48	-----	-----	66	46

الباب الرابع

النظرية الإلكترونية الحديثة

MODERN ELECTRONIC THEORY

مقدمة

كانت الفكرة السائدة التي تقول بأن الفرق بين المادة والطاقة الإشعاعية هـــي أن الطاقة الإشعاعية ليس لها كتلـــة وأنها تنتقل في توزيع موجي حتى جاء العـــالم بلانك Plank الذي أعلن أن الطاقة الإشعاعية مكماة Quantization of Radiant Energy . واتضح بعد ذلك نتيجة لتجارب عديدة أن الإشـــعاع يمكـــن أن يحمـــل الظاهرتين معاً وهما الظاهرة الجسيمية والظاهرة الموجية،وبعد ذلك في عام 1924 اقترح العالم دي بروجلي De Broglie أن المادة مثل الضوء لها ظاهرتان كجســيم Photon وكحركة موجية Wave، وأضاف أن الجسيم المتحـــرك لـــه خصـــائص موجية . وجسّم الصفات الموجية لجسم في حالة حركة في الصيغة التالية:

$$\lambda = h / p \quad \text{..............................} \quad (1)$$

حيث λ – طول موجة الحركة الموجية .

h – ثابت بلانك .   p – كمية الحركة .

وعلى ذلك فإن كمية الحركة momeutum لجسم يتحرك هي:

$$p = m . v \quad \text{..................................} \quad (2)$$

حيث m = كتلة الجسم، v = سرعته .

من معادلة De Brogli نرى أن طول الموجة يتناسب عكساً مع كمية الحركـــة فمن أجل جسيم كبير مثل كرة السلة تكون p كبيرة جداً وقيمة λ ومن ثم صغـــيرة حوالي (10^{-25} nm) ويعتبر طول الموجة قيمة ضئيلة لا اعتبار لها .

ولكـــن في حـــالة إلكترون يتحرك بسرعة فإن قيمة p صغيرة جـــداً لدرجـــة تكون فيه قيمة λ عالية وكمية لها اعتبارها تتراوح قيمتها ما بين (1-100 nm)

وهذه القيمة يمكن تمثيلها وتحديدها عملياً . وتلا ذلك مبدأ هايزنبرج لعدم الدقة The Heisnberg Uncertainty Principle حيث توصل العالم هايزنبرج إلى معادلة رياضية توضح مبدأه وهو أنه لا يمكن عملياً قياس طاقة ومكان جسم بدقة في حالة حركة ولجسيم صغير مثل الإلكترون وإن عدم الدقة مهم جداً وعليه وضع هايزنبرج المعادلة:

$$(\Delta p)\ (\Delta x)\ \geq h$$

أي أن حاصل ضرب عدم الدقة في تغير كمية الحركة Δp وفي تغير المكان Δx يجب أن يكون مساوياً أو أكثر قليلاً لثابت بلانك .

أي أنه لو حددنا بدقة Δp فسيكون حتماً تحديد المكان (Δx) أقل دقة .

الوصف الكوانتمي الميكانيكي لإلكترونات الذرة:

The Quautum Mechanical Description Of Electrons in Atoms :

إن الطبيعة الموجية للإلكترون تصف الفراغ أو المكان الذي يكون فيه تواجد الإلكترون أكثر احتمالاً، هذا المكان أو الدالة الموجية ذاتها أو الكثافة الإلكترونية الأكثر احتمالاً The Most Probable Electron Density تسمى المدار (الفلك)، وعليه فلتحديد مكان تواجد الإلكترون حول النواة نحتاج إلى أربعة أرقام رئيسية كوانتمية Four principle quautum numbers هي n ، ℓ ، $m\ell$ ، ms .

حيث n – تمثل المستوى الرئيسي للطاقة .

ℓ – تمثل المستوى الفرعي للطاقة .

$m\ell$ – تمثل المدار .

ms – تمثل اتجاه حركة الإلكترون المغزلية في المدار .

1- الرقم الرئيسي الكوانتمي الأول: (n)

يبين هذا الرقم المستوى الرئيسي للطاقة الذي يتواجد فيه الإلكترون ويأخذ القيم $n = 1, 2, 3, 4, ..$، وكلما كبرت قيمة n كبر حجم المدار الذي يحتله الإلكترون.

2- الرقم الرئيسي الكوانتمي الثاني: (ℓ)

يبين هذا الرقم المستوى الفرعي للطاقة الذي يتواجد فيه الإلكترون ويحدد أيضاً شكل المدار في المستوى الفرعي للطاقة . وتعتمد قيم ℓ على قيم n ودائماً تأخذ القيم من (صفر ← n - 1)، فمثلاً إذا كانت قيمة n = 1 تكون قيمة ℓ هي الصفر (0) وهذا يدل على أن هناك مستوى فرعياً واحداً (1 S) في المستوى الرئيسي للطاقة (n = 1) أما إذا كانت قيمة n = 2، يكون عندها للرقم الرئيسي الثاني ℓ قيمتان هما (0 , 1)، وهذا يدل على أن هناك مستويين فرعيين للطاقة هما 2 S و 2 P وأيضاً المدارات المرافقة لهما S ,Px ,Py , Pz .

أما إذا كانت قيمة n = 3 عندها يكون للرقم الرئيسي الثاني ℓ ثلاث قيم هي: (0 , 1 , 2) وهذا يدل على وجود ثلاثة مستويات فرعية هي (S , P , d) ولكل منهما مداراته المرافقة S(S) ، P(Px ,Py ,Pz) وللمدار d خمسة مدارات مرافقة، أما إذا كانت قيمة n = 4 عندها يكون الرقم الرئيسي أربع قيم هي (S , P , d , f) : ولكل منهم مداراته المرافقة .

3- الرقم الرئيسي الكوانتمي الثالث: $m\ell$

يبين هذا الرقم المدار الذي يحتله الإلكترون في المستوى الفرعي للطاقة وتعتمد قيم $m\ell$ على قيم ℓ وهي تتراوح ما بين $(\ell- \rightarrow +\ell)$ أي أن مجموع قيم $m\ell$ هي (1 + ℓ 2)، ونسوق بعض الأمثلة:

آ) المستوى الفرعي S فيه ℓ = 0 وعليه تكون قيمة $m\ell$ = 0 ويكون المدار من النوع S .

ب) المستوى الفرعي P حيث ℓ = 1 وتكون قيم $m\ell$ $(\ell- \rightarrow +\ell)$ أي أن قيمه هي (1- , 0 , 1 +) وتمثل بالمدارات Px Py Pz .

جـ) المستوى الفرعي d تكون قيمة ℓ = 2 وعليه تكون قيم العدد الرئيسي الثالث $m\ell$ هي (2- , 1- , 0 , 1+, 2+) وهي تمثل خمسة مدارات في المستوى الفرعيd .

د) المستوى الفرعي f تكون فيه قيمة ℓ = 3 عليه نرى أن قيم $m\ell$ تنحصر بين (3- → 3+) ومجموع القيم هو 7 = (1+ ℓ 2) وهي

(3- , 2- , 1- , 0 , 1+ , 2+ , 3+) وتمثل سبعة مدارات في المستوى الفرعي f

4- الرقم الرئيسي الكوانتمي الرابع: ms

ويبين هذا الرقم الحركة المغزلية للإلكترون أو الاتجاهين الذين يسلكهما الإلكترون في المجال المغناطيسي (موازٍ له أو عكس جهة المجال المغناطيسي)، ولذلك يسمى هذا الرقم بالرقم الكوانتمي المغزلي Spin Quantum Number ويمكن أن يكون له قيمتان فقط $\left(-\frac{1}{2} \& +\frac{1}{2}\right)$.

وحيث إنه في دراستنا للتوزيع الإلكتروني لاحظنا أن هذا التوزيع اقتصر على المستويات الرئيسية والفرعية للطاقة ولم يظهر فيه أماكن تواجد الإلكترون في المدارات وإذا أخذنا في اعتبارنا القواعد التي وضعها بولي Pouli وهوند Hund يمكن أن نضع تصوراً كاملاً للتوزيع الإلكتروني يظهر فيه مكان تواجد الإلكترون في المستوى الرئيسي (n) والفرعي (ℓ) والمدار($m\ell$) وحركة الإلكترون المغزلية (ms)، أي ما يسمى بالمخطط المداري (The Orbital Diagram) .

ترتيب الإلكترونات حول النواة:

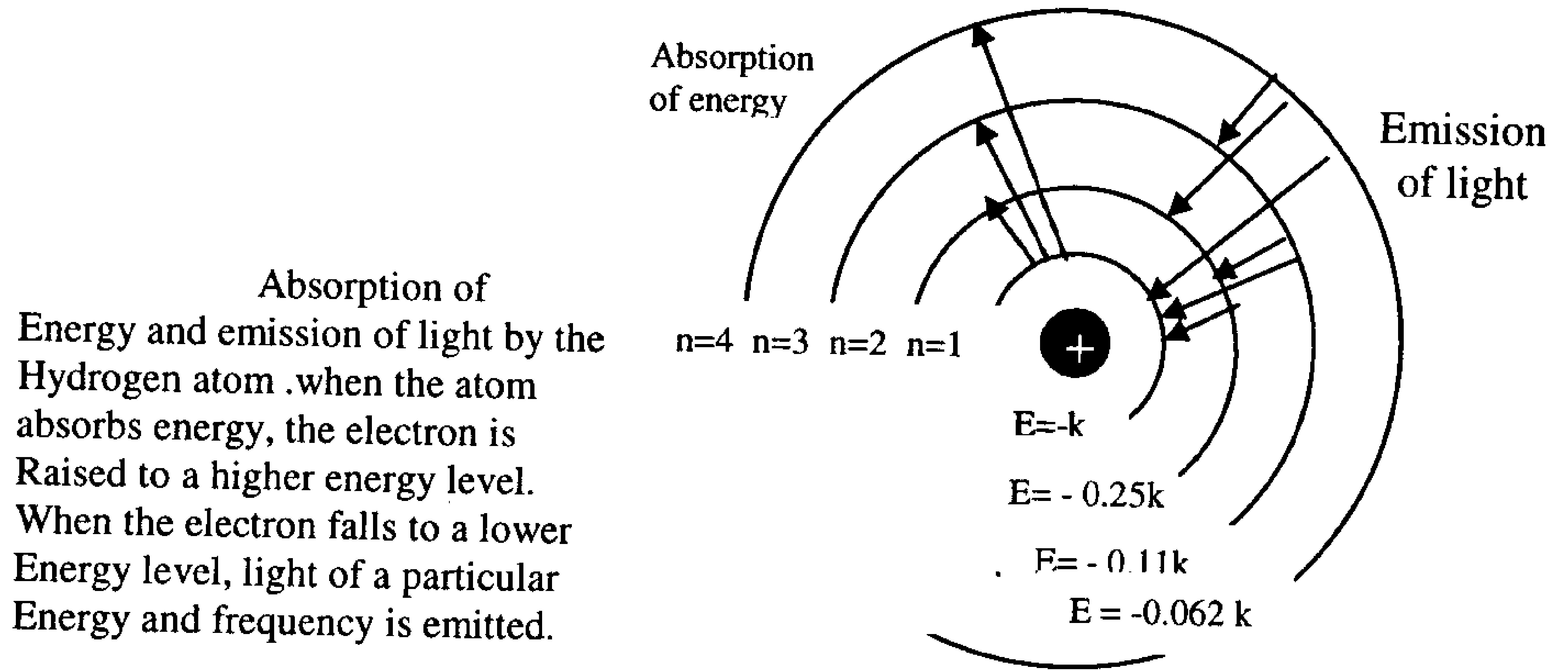
Arrangement of electrons around the nucleus :

نتيجة الجهود التي قام بها العديد من العلماء في دراسة طيف الذرات Atomic Spectra وللجسيمات المشحونة والتجاذب بينها وتحديد طاقة التأين (ev) للذرات وجهود أخرى كبيرة، أمكن التوصل إلى التصور الآتي لترتيب الإلكترونات حول النواة .

تتوزع الإلكترونات حول النواة في مستويات رئيسية Main Energy level (n) حيث n = 1 , n = 2 , n = 3 ... ويرمز لها أيضاً N , M , L , K... ولكل مستوى رئيسي للطاقة (n) كمية من الطاقة ثابتة تزداد كلما بَعُدَ المستوى الرئيسي للطاقة (n) عن النواة، يوضح الشكل (4-1) هذا التصور .

تتفرع هذه المستويات الرئيسية للطاقة (n) إلى مستويات فرعية (Sub levels) بنفس عدد (n) وتتقسم المستويات الفرعية إلى مدارات (S P d f...) حيث توجد الإلكترونات ويوضح الشكل (ب -2-4) هذا التصور .

وكل مستوى فرعيS يحتوي على مدار واحد S، وكل مستوى فرعي P يحتوي على ثلاثة مدارات (Pz , Py , Px)، وكل مستوى فرعي d يحتوي على خمسة مدارات، وكل مستوى فرعي f يحتوي على سبعة مدارات .



شكل (4-1)

يحدد العدد الاعظمي لعدد الإلكترونات في كل مستوى رئيسي بالعلاقة: $(2n^2)$

عدد المستويات الرئيسية للطاقة $n = 1 , n = 2 , n = 3 , ..n$.

عدد المستويات الفرعية لكل مستوى رئيسي للطاقة يتبع رقم المستوى الرئيسي للطاقة $n_1=1 , n_2 =2 , n_3 =3 , n_4 = 4$.

عدد المدارات لكل مستوى رئيسي للطاقة = n^2 .

عدد الإلكترونات في كل مدار = $2e^-$.

❖ المســتوى الرئيسي للطــاقة (n = 1) يحتــوي على مستـــوى فرعي واحـد (1S) وهذا المستوى الفرعي يحتوي على مدار واحد وعدد إلكتروناته $2e^-$ ويمثـل كالآتي($1S^2$). حيث يقال إن هناك عدد 2 إلكترون في المســتوى الفرعــي S فـــي المستوى الرئيسي للطاقة (n = 1) .

❖ المستوى الرئيسي للطاقة (n = 2) يحـتوي على 2 مستوى فرعي (همـا S,P) ويحتوي على أربــعة مدارات (n^2) وكل مــدار يحتوي على$2e^-$ ويمثل كـــالآتي ($2S^2$ $2P^6$) .

❖ المستوى الرئيسي للطاقة (n = 3) يحتوي على ثلاثة مستويات فرعية للطاقـــة هي S, P , d، ويحتوي S على مدار واحد S، بينما P يحتوي على ثلاثة مـــدارات تسمى (Px, Py, Pz)، في حين نرى أن d يحتوي على خمسة مدارات، كل مـــدار يحتوي على $2e^-$، وتمثل إلكترونات هذا المستوى الرئيسي كالآتي ($3S^2$ $3P^6 3d^{10}$)

❖ المستوى الرئيسي للطاقة (n = 4) يحتوي على أربعة مستويات فرعــية هـــي: S P d f، حيث توزع الإلكترونات كما بينا سابقاً في حين نرى أن f يحتوي على سبعة مدارات، وكل مدار يحتوي على $2e^-$ وتمثل الإلكترونات في هذا المســـتوى الرئيسي كالآتي: $4S^2 4P^6$ $4d^{10}$ $4f^{14}$

أما مستويات الطاقة n = 5 , n = 6 , n = 7 فيمكن أن تستوعب عـــدداً مـــن الإلكترونات يساوي n^2 أي: 5^2 ، 6^2 ، 7^2 إلكتروناً، إلا أن هذه الذرة تصبح غـــير مستقرة إذا زاد عدد الإلكترونات في مستوياتها الرئيسة للطاقة عن $32\ e^-$.

- التوزيع الإلكتروني Electronic configuration

هو عبارة عن وصف مختصر لتوزيع الإلكترونات حول النواة لأي ذرة، نـــرى فيه عدد الإلكترونات في كل مستوى رئيسي وفرعي للطاقـــة ويجـــب مراعـــاة أن الإلكترونات تملأ مستويات رئيسية وفرعية للطاقة بحيث **تقـــلل** ما أمكـــن **مـــن طاقة الذرة**، وعليه تملأ المستويات الرئيسية الأقل طاقة أولاً n = 1 ثم n = 2 ، وبعدها n = 3 ثم تملأ المستويات الفرعية الأقل طاقة أولاً ويوضح الجـدول (1–4) كيفية ملء الإلكترونات في المستويات الرئيسية الأربعة .

جدول (1-4):طريقة ملء الإلكترونات في المستويات الرئيسية الأربعة .

عدد المدارات	الرقم الرئيسي الكوانتمي ms	المدار $m\ell$	المستوى الفرعي ℓ	المستوى الرئيسي n
1	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$	0	0 (1S)	1
1	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$	0	0 (2S)	2
3	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$	+1 , 0 , -1	1 (2P)	
1	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$	0	0 (3S)	3
3	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$	+1 , 0 , -1	1 (3P)	
5	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$	+2 , +1 , 0 , -1 , -2	2 (3d)	
1	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$	0	0 (3S)	4
3	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$	+1 , 0 , -1	1 (3P)	
5	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$	+2 , +1 , 0 , -1 , -2	2 (3d)	
7	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$	+3 , +2 , +1 , 0 , -1 , -2 , -3	3 (4f)	

ترتيب ملأ المستويات الفرعية للطاقة لأي ذرة:

اتضح من الدراسة التجريبية أن المستوى الفرعي 4S أقل طاقة من المستوى الفرعي 3d وذلك كنتيجة لتفرع مستويات الطاقة للذرات التي تحوي عدداً كبيراً نسبياً من الإلكترونات، بحيث يحدث تقاطع، ونتيجة لذلك فإن ترتيب طاقة المستويات الفرعية تحدد بالتجربة، ووجد أن هذا الترتيب كالآتي:

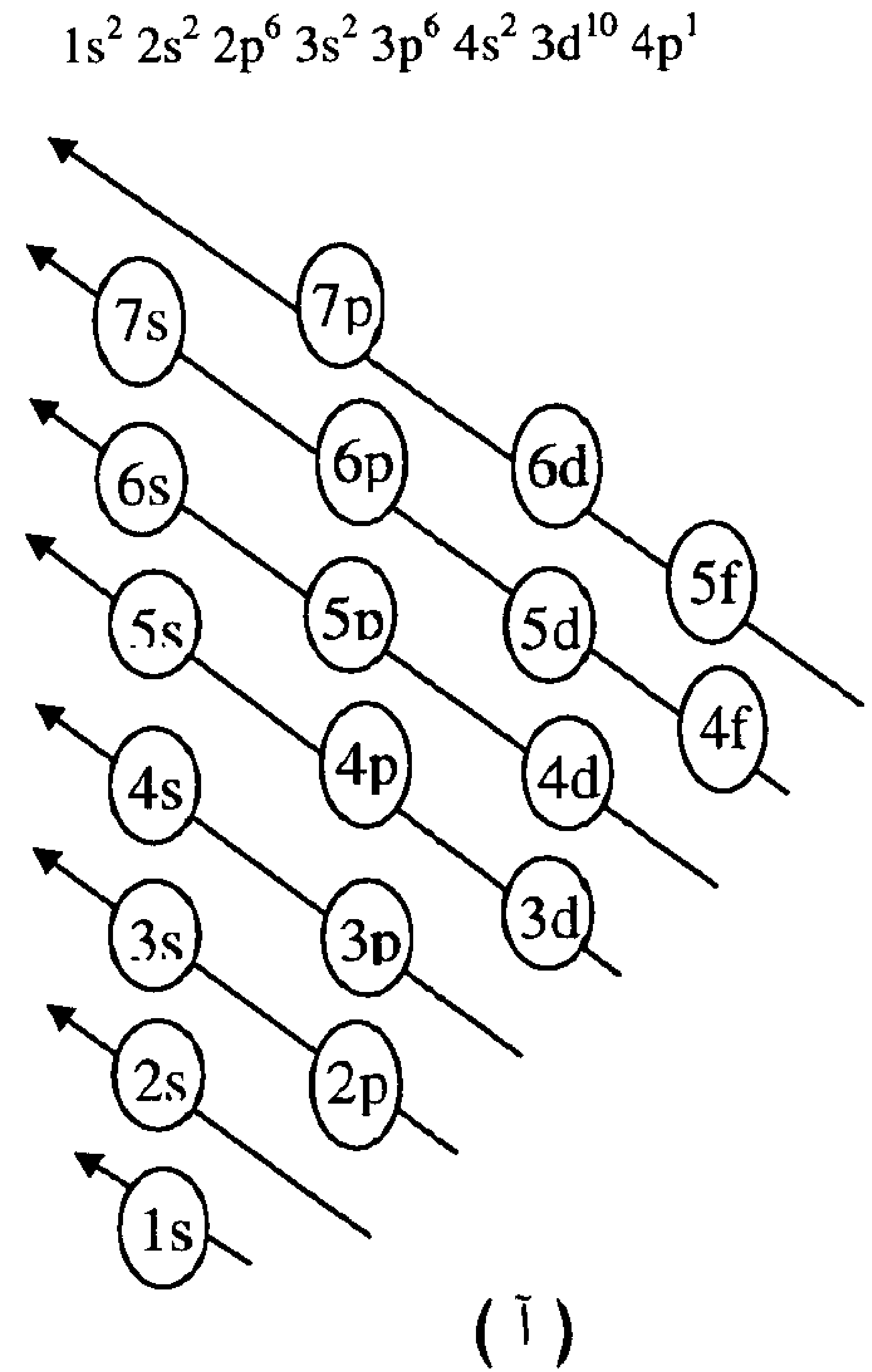
1S , 2S , 2P , 3S , 3P , 4S , 3d , 4P , 5S , 4d , 5P , 6S , 4f , 5d , 6P , 7S , 5f , 6d , 7P

ويسمى هذا الترتيب (ملء المستويات الفرعية وفقاً لزيادة طاقتها) بمبدأ (Aufbau Principle) وهي تعني (Building up) وعليه يمكن توزيع إلكترونات للذرات والأيونات وفقاً لما ورد، ويوضح الشكل (2-4 – آ) طريقة ملء المدارات بدءاً من الأسفل وفق الأسهم أما الشكل (2 -4 – ب) فيوضح مستويات الطاقة للمدارات الفرعية .

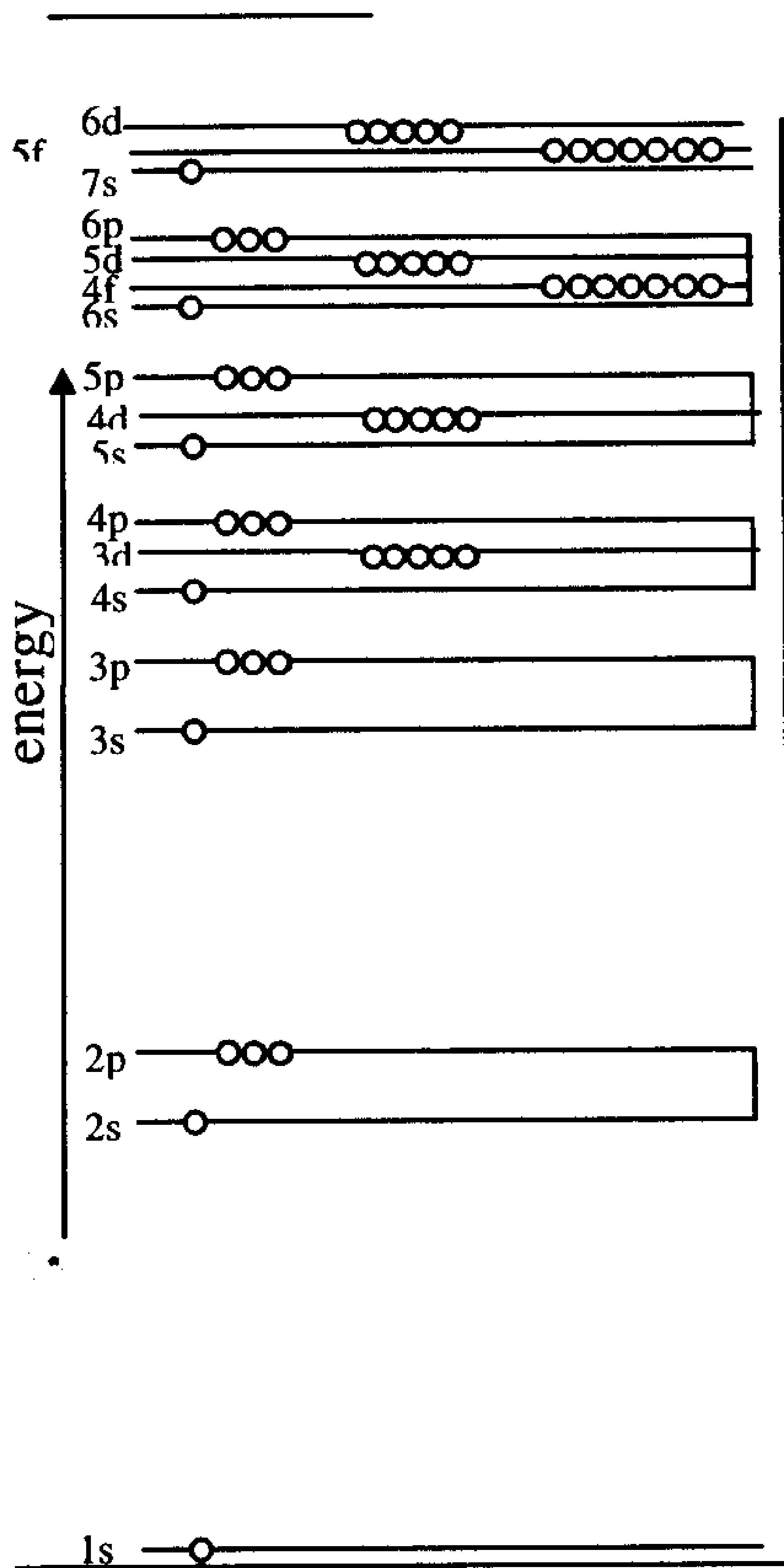
يوضح الجدول (2-4) المستويات الرئيسية والفرعية وعدد المدارات في كل منها ونوع المدار وعدد الإلكترونات في كل مستوى فرعي والعدد الكلي للإلكترونات في المستويات الرئيسية

جدول (2-4)

المستوى الرئيسي للطاقة (n)	1	2	3	4
عدد المستويات الفرعية (n)	1	2	3	4
عدد المدارات (n^2)	1	4	9	16
نوع المدار	S	S P	S P d	S P d f
عدد المدارات لكل مستوى فرعي	1	1 3	1 3 5	1 3 5 7
أقصى عدد للإلكترونات لكل مستوى فرعي	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14
أقصى عدد للإلكترونات لكل مستوي رئيسي ($2n^2$)	2	8	18	32



(آ)



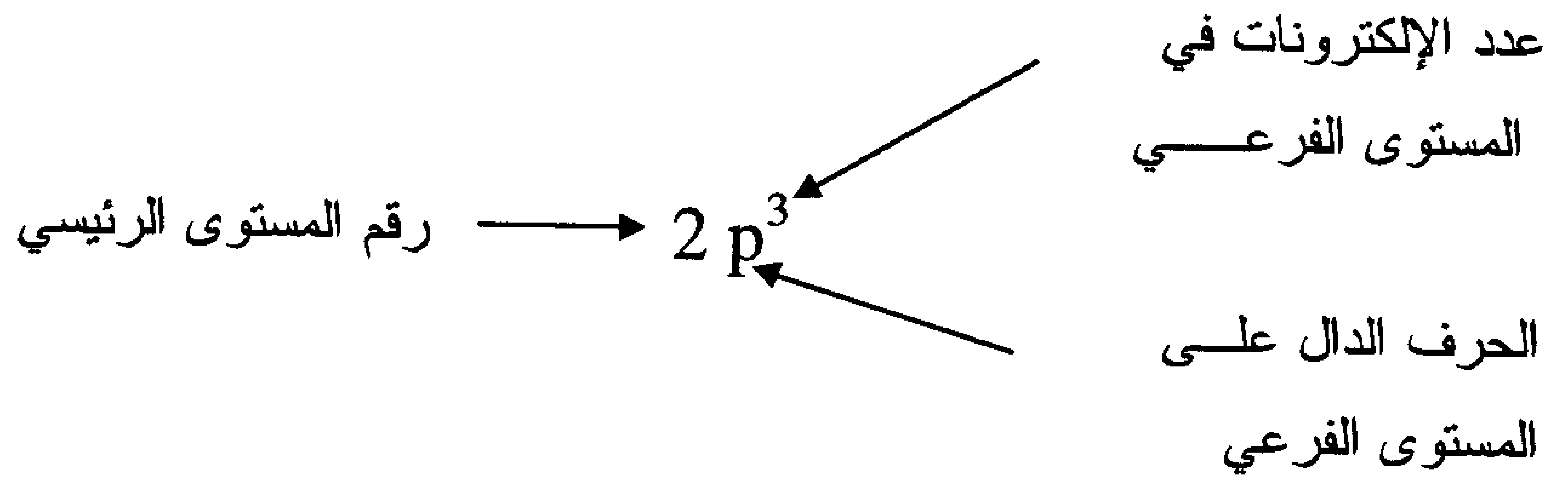
(ب)

شكل (2-4)

آ) ترتيب ملء المدارات الرئيسية والفرعية بالإلكترونات وفق تزايد مستوى الطاقة

ب) مستويات الطاقة الرئيسية والفرعية وترمز كل دائرة إلى مدار (فلك) ويتسع لإلكترون واحد أو أثنين معا .

ونبين فيما يلي ما تمثله الأرقام والأحرف عند رســـم المخطـــط الإلكـــتروني للعنصر (الفلز) .

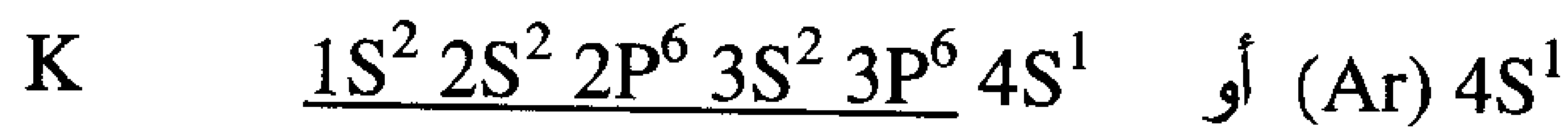


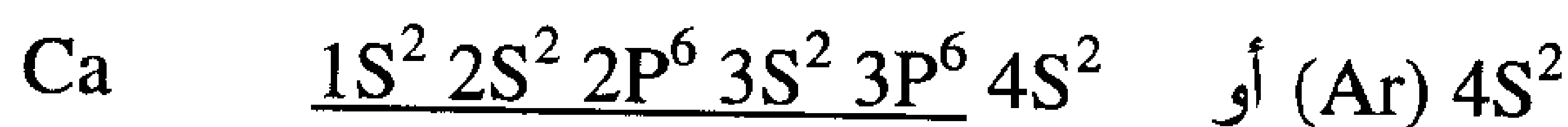
كما يوضح الجدول (3-4) الترتيب الإلكتروني لبعض الذرات .

جدول رقم (3-4)

H	$1s^1$		
He	$1s^2$		
Li	$1S^2\ 2S^1$	Na	$1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^1$
Be	$1S^2\ 2S^2$	Mg	$1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2$
B	$1S^2\ 2S^2\ 2P^1$	Al	$1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^1$
C	$1S^2\ 2S^2\ 2P^2$	Si	$1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^2$
N	$1S^2\ 2S^2\ 2P^3$	P	$1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^3$
O	$1S^2\ 2S^2\ 2P^4$	S	$1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^4$
F	$1S^2\ 2S^2\ 2P^5$	Cl	$1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^5$
Ne	$1S^2\ 2S^2\ 2P^6$	Ar	$1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6$

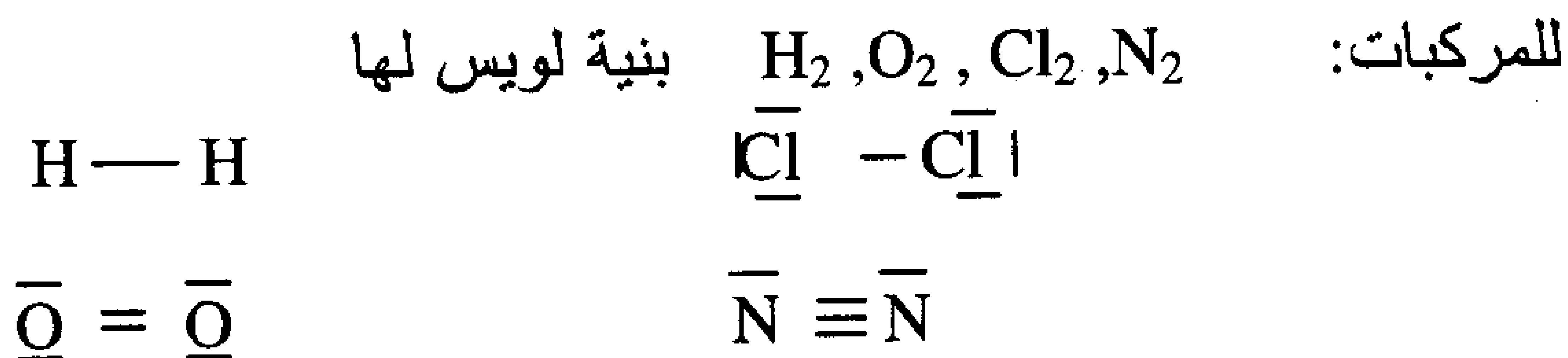
ونظرا لأن الارغون Ar والكريبتون Kr والزينون Xe هي غـــازات خاملـــة ومداراتها الأخيرة ممتلئة نعبر اختصارا عـــن الـــترتيب الإلكـــتروني للبوتاســـيوم والكالسيوم مثلا كما يلي (بإدخال رمز Ar فيها):


K $\underline{1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6}\ 4S^1$ أو $(Ar)\ 4S^1$


Ca $\underline{1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6}\ 4S^2$ أو $(Ar)\ 4S^2$

السالبية الكهربائية Electronegativity

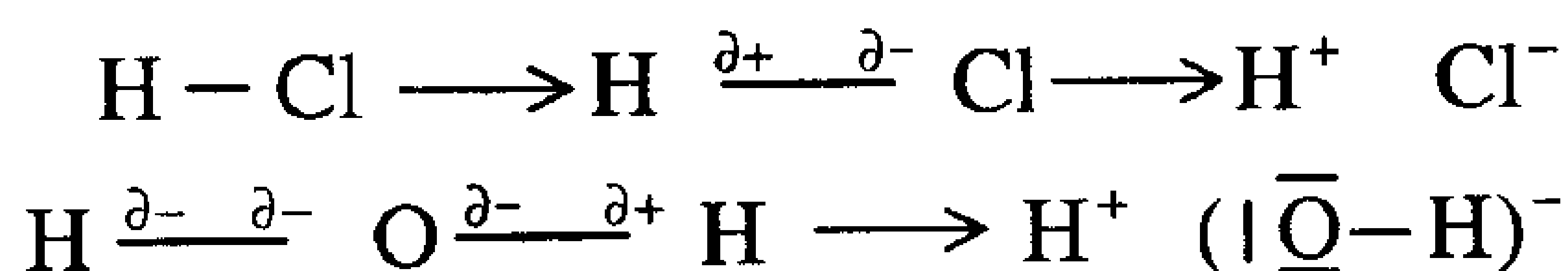
للمركبات: H_2, O_2, Cl_2, N_2 بنية لويس لها



وترتبط ذرات الجزئي برباط تساهمي وحيث إن الذرتين المكونتين للجزيئي متشابهتان فإن الرباط بين الذرتين المتشابهتين تكون الكثافة الإلكترونية بين الذرتين متشابهة أو متساوية أي إلكتروني الرباط لن ينحازا لآي من الذرتين ونقول في هذه الحالة أن الرباط غير قطبي Non polar بعكس جزئيات مثل



ولكن عندما تكون الذرتان المرتبطتان برباط تساهمي غير متشابهتين فعندها تكون أحد الذرات لها شراهة أو قابلية للإلكترونات أكثر من الأخرى هذه الشراهة أو هذه القابلية لجذب الإلكترونات تسمى السالبية الكهربائية أو **Electronegativity** وكلما كان الفرق في السالبية كبيرا بين الذرتين غير المتشابهتين تكون الكثافة الإلكترونية أكبر ناحية الذرة الأكثر سالبية أو الأكثر شراهة للإلكترونات ولذلك تكتسب هذه الذرة زيادة في السالبية (partial negative charge) والذرة المرتبطة معها نقصا في السالبية (partial positive charge)



والسالبية الكهربائية تكون مرتبطة بالقابلية الإلكترونية high electron affinity وأيضا بطاقة تأين عالية High Ionization Energy ولذلك يمكن تعريف السالبية الكهربائية Electronegativty بأنها مقياس لقوة الجذب الإلكتروني لذرة، فالفلزات لها سالبية كهربائية ضعيفة بينما اللافلزات لها سالبية كهربائية عالية أو بتعريف أخر هي مقدرة الذرة على التنافس على الإلكترونات مع ذرة أخرى مرتبطة بها .

ولقد تمكن بولنج (pauling) من وضع درجات على تدريج اختياري Assigned numbers on an arbitrary scale من 0 ←4 وهي مقياس لسالبية الذرات وهذه القيم اشتقت من قيم معملية للطاقة اللازمة لتكسير الرابطة بين الذرات

جدول (4-4) سالبية بعض العناصر

H 2.2						
Li 0.98	Be 1.57	B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98
Na 0.93	Mg 1.31	Al 1.61	Si 1.9	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16
K 0.82	Ca 1.00	Ga 1.81		As 2.18		Br 2.96
Rb 0.82	Sr 0.95	In 1.78		Sb 2.05		I 2.66
Cs 0.79	Ba 0.89					

ويمكن تقدير أن معظم الفلزات (metals) لها سالبية كهربائية بعدد 1.7 أو أقل وأشباه الفلزات (metalloids) بعدد 2.0 بينما اللافلزات (nonmetals) أكثر من 2.0 و كما هو متوقع فهناك علاقة بين موقع العنصر في الجدول الدوري وسالبيته الكهربائية فعبر الدورة (period) (الأفقي) فإن قطر الذرات تقل حيث إن الإلكترونات تكون أكثر ارتباطاً نظراً لتزايد شحنة النواة وعليه تكون السالبية الكهربائية أو القابلية الإلكترونية (Electro affinity) وطاقة التأين تزداد .
بينما عبر المجموعة (group) (العمودي) فإن طاقة التأين (I-E) والقابلية الإلكترونية (E.A) والسالبية الكهربائية تقل حيث إلكترونات التكافؤ تكون بعيدة نسبياً عن النواة .

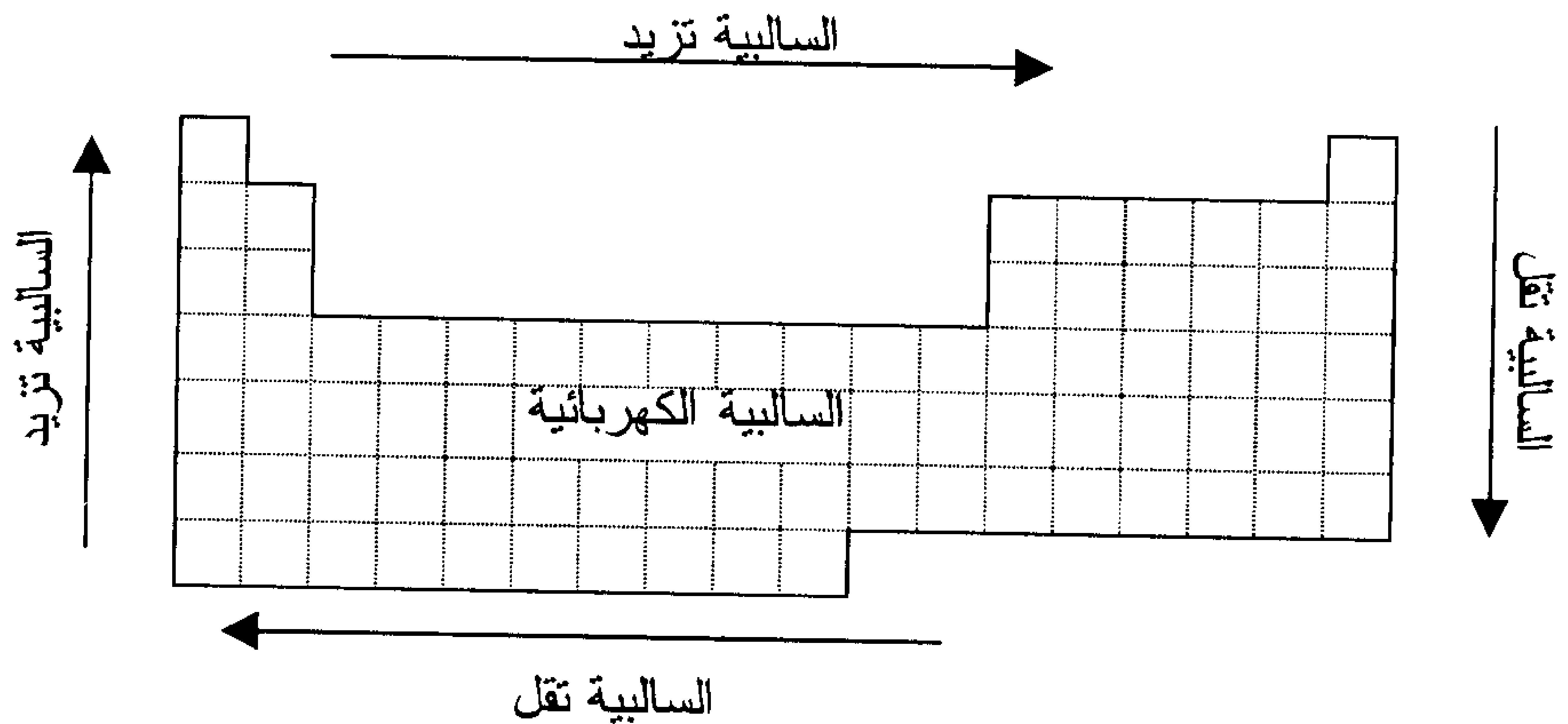


TABLE (5-4) THE ELECTRON CONFIGURATIONS OF THE ATOMS OF THE ELEMENTS

التوزيع الإلكتروني لذرات العناصر

العنصر ELEMENT	العدد الذري ATOMIC NUMBER	POPULATIONS OF SUBSHELLS 1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s
H	1	1										
He	2	2										
Li	3	2	1									
Be	4	2	2									
B	5	2	2	1								
C	6	2	2	2								
N	7	2	2	3								
O	8	2	2	4								
F	9	2	2	5								
Ne	10	2	2	6								
Na	11				1							
Mg	12				2							
Al	13		Neon		2	1						
Si	14		Core		2	2						
P	15				2	3						
S	16				2	4						
Cl	17				2	5						
Ar	18	2	2	6	2	6						
K	19							1				
Ca	20							2				
Sc	21						1	2				
Ti	22						2	2				
V	23						3	2				
Cr	24						5	1				
Mn	25			Argon			5	2				
Fe	26			Core			6	2				
Co	27						7	2				
Ni	28						8	2				
Cu	29						10	2				
Zn	30						10	2				
Ga	31						10	2	1			
Ge	32						10	2	2			
As	33						10	2	3			
Se	34						10	2	4			
Br	35						10	2	5			
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6			
Rb	37											1
Sr	38											2
Y	39									1		2
Zr	40									2		2
Nb	41									4		1
Mo	42					Krypton				5		1
Te	43					Core				6		1
Ru	44									7		1
Rh	45									8		1
Pd	46									10		
Ag	47									10		1
Cd	48									10		2

TABAL (5-4) THE ELECTRON CONFIGURATIONS OF THE ATOMS OF THE ELEMENTS (Continued)

التوزيع الإلكتروني لذرات العناصر

العنصر ELEMENT	العدد الذري ATOMIC NUMBER		POPULATIONS OF SUBSHELLS 4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
In	49		10		2	1						
Sn	50		10		2	2						
Sb	51		10		2	3						
Te	52		10		2	4						
I	53		10		2	5						
Xe	54		10		2	6						
Cs	55		10		2	6			1			
Ba	56		10		2	6			2			
La	57		10		2	6	1		2			
Ce	58		10	2	2	6			2			
Pr	59		10	3	2	6			2			
Nd	60		10	4	2	6			2			
Pm	61		10	5	2	6			2			
Sm	62		10	6	2	6			2			
Eu	63		10	7	2	6			2			
Gd	64		10	7	2	6	1		2			
Tb	65		10	9	2	6			2			
Dy	66		10	10	2	6			2			
Ho	67		10	11	2	6			2			
Er	68		10	12	2	6			2			
Tm	69		10	13	2	6			2			
Yb	70		10	14	2	6			2			
Lu	71		10	14	2	6	1		2			
Hf	72		10	14	2	6	2		2			
Ta	73		10	14	2	6	3		2			
W	74		10	14	2	6	4		2			
Re	75	Krypton Core	10	14	2	6	5		2			
Os	76		10	14	2	6	6		2			
Ir	77		10	14	2	6	9					
Pt	78		10	14	2	6	9		1			
Au	79		10	14	2	6	10		1			
Hg	80		10	14	2	6	10		2			
Tl	81		10	14	2	6	10		2	1		
Pb	82		10	14	2	6	10		2	2		
Bi	83		10	14	2	6	10		2	3		
Po	84		10	14	2	6	10		2	4		
At	85		10	14	2	6	10		2	5		
Rn	86		10	14	2	6	10		2	6		
Fr	87		10	14	2	6	10		2	6		1
Ra	88		10	14	2	6	10		2	6		2
Ae	89		10	14	2	6	10		2	6	1	2
Th	90		10	14	2	6	10		2	6	2	2
Pa	91		10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
U	92		10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
Np	93		10	14	2	6	10	5	2	6		2
Pu	94		10	14	2	6	10	6	2	6		2
Am	95		10	14	2	6	10	7	2	6		2
Cm	96		10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
Bk	97		10	14	2	6	10	9	2	6		2
Cf	98		10	14	2	6	10	10	2	6		2
Es	99		10	14	2	6	10	11	2	6		2
Fm	100		10	14	2	6	10	12	2	6		2
Md	101		10	14	2	6	10	13	2	6		2

جدول (6-4) الأوزان الذرية

TABLE OF ATOMIC MASSES (Based on Carbon-12) جدول الأوزان الذرية

	Symbol	Atomic No.	Atomic Mass		Symbol	Atomic No.	Atomic Mass
Actinium	Ac	89	[227]	Lanthanum	La	57	138.9055
Aluminum	Al	13	26.98154	Lawrencium	Lr	103	[256]
Americium	Am	95	[243]	Lead	Pb	82	207.2
Antimony	Sb	51	121.75	Lithium	Li	3	6.941
Argon	Ar	18	39.948	Lutetium	Lu	71	174.97
Arsenic	As	33	74.9216	Magnesium	Mg	12	24.305
Astatine	At	85	[210]	Manganese	Mn	25	54.9380
Barium	Ba	56	137.34	Mendelevium	Md	101	[258]
Berkelium	Bk	97	[247]	Mercury	Hg	80	200.59
Beryllium	Be	4	9.01218	Molybdenum	Mo	42	95.94
Bismuth	Bi	83	208.9804	Neodymium	Nd	60	144.24
Boron	B	5	10.81	Neon	Ne	10	20.179
Bromine	Br	35	79.904	Neplunium	Np	93	237.0482
Cadmium	Cd	48	112.40	Nickel	Ni	28	58.70
Calcium	Ca	20	40.08	Niobium	Nb	41	92.9064
Californium	Cf	98	[251]	Nitrogen	N	7	14.0067
Carbon	C	6	12.011	Nobelium	No	102	[255]
Cerium	Ce	58	140.12	Osmium	Os	76	190.2
Cesium	Cs	55	132.9054	Oxygen	O	8	15.9994
Chlorine	Cl	17	35.453	Palladim	Pd	46	106.4
Chromium	Cr	24	51.996	Phosphorus	P	15	30.97376
Cobalt	Co	27	58.9332	Platinum	Pt	78	195.09
Copper	Cu	29	63.546	Plutonium	Pu	94	[244]
Curium	Cm	96	[247]	Polonium	Po	84	[210]
Dysprosium	Dy	66	162.50	Potassium	K	19	39.098
Einsteinium	Es	99	[254]	Praseodymium	Pr	59	140.9077
Erbium	Er	68	167.26	Promethium	Pm	61	[147]
Europium	Eu	63	151.96	Protactinium	Pa	91	231.0359
Fermium	Fm	100	[257]	Radium	Ra	88	226.0254
Fluorine	F	9	18.99840	Radon	Rn	86	[222]
Francium	Fr	87	[223]	Rhenium	Re	75	186.207
Gadolinium	Gd	64	157.25	Rhodium	Rh	45	102.9055
Gallium	Ga	31	69.72	Rubidium	Rb	37	85.4678
Germanium	Ge	32	72.59	Ruthenium	Ru	44	101.07
Gold	Au	79	196.9665	Samarium	Sm	62	150.4
Hafnum	Hf	72	178.49	Scandium	Sc	21	44.9559
Helium	He	2	4.00260	Selenium	Se	34	78.96
Holimum	Ho	67	164.9304	Silicon	Si	14	28.086
Hydrogen	H	1	1.0079	Silver	Ag	47	107.868
Indium	In	49	114.82	Sodium	Na	11	22.98977
Iodine	I	53	126.9045	Strontium	Sr	38	87.62
Iridium	Ir	77	192.22	Sulfur	S	16	32.06
Iron	Fe	26	55.847	Tantalum	Ta	73	180.9479
Krypton	Kr	36	83.80	Technetium	Tc	43	98.9062

تابع جدول (4-6)

TABLE OF ATOMIC MASSES (Based on Carbon-12)				جدول الأوزان الذرية			
	Symbol	Atomic No.	Atomic Mass		Symbol	Atomic No.	Atomic Mass
Tellurium	Te	52	127.6015	Uranium	U	92	238.029
Terbium	Tb	65	158.9251	Vanadium	V	23	50.4914
Thallium	Tl	81	204.37	Xenon	Xe	54	131.30
Thorium	Th	90	232.0381	Ytterbium	Yb	70	173.04
Thulium	Tm	69	168.9342	Yttrium	Y	39	88.9059
Tin	Su	50	118.58	Zinc	Zn	30	65.38
Titanium	Ti	22	47.90	Zircon	Zr	40	91.22
Tungsten	W	74	183.85				

مسائل محلولة على النظرية الإلكترونية الحديثة

1- ماهو الترتيب الإلكتروني للانتيمون (Sb) ؟

الحـــــل: العدد الذري لعنصر الانتيمون 51، وحتى نصل إلى الترتيب الإلكتروني لهذا العنصر علينا أن نمر عبر المستويات الرئيسية 1,2,3 بكاملها وجزء من المستويين 4 , 5 وعند قيامنا بهذا نحصل على ما يلي:

المستوى الرئيسي الأول: ملء الغلاف الفرعي 1S فينتج $1S^2$.

المستوى الرئيسي الثاني: ملء الأغلفة الفرعية 2P,2S فينتج $2S^2, 2P^6$.

المستوى الرئيسي الثالث: ملء الأغلفة الفرعية 3P,3S فينتج $3S^2, 3P^6$.

المستوى الرئيسي الرابع: ملء الأغلفة الفرعية 4P,3d,4S فينتج $4S^2, 3d^{10}, 4P^6$

المستوى الرئيسي الخامس: ملء الأغلفة الفرعية 4d,5S وملء جزئي للمدار 5P أي على الشكل التالي $5S^2, 4d^{10}, 5P^3$

وعندئذ يصبح ترتيب ملء الإلكترونات وفق ما يلي:

$1S^2, 2S^2, 2P^6 \cdot 3S^2, 3P^6, 4S^2, 3d^{10}, 4P^6, 5S^2, 4d^{10}, 5P^3$.

2- ما هو الترتيب الإلكتروني للرصاص Pb ؟

الحـــــل: بما أن العدد الذري للرصاص 82، هذا يعني أنه عند بناء ذرة الرصاص نمر عبر المستويات الرئيسية 1,2,3,4 بكاملها وجزء من المستوى الخامس والسادس وأنه عند تقدمنا من اليسار إلى اليمين عبر المستويات الرئيسية الواحد تلو الآخر فإننا نملأ بالترتيب الأغلفة الفرعية (انظر الشكل2 -4 – ب):

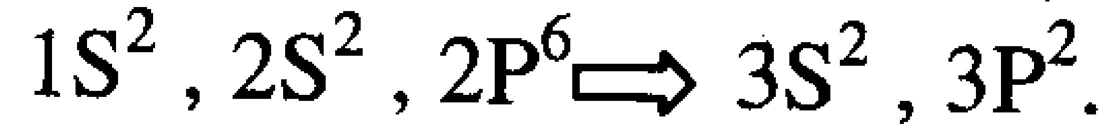
1S , 2S , 2P , 3S , 3P , 4S , 3d ,
4P , 5S , 4d , 5P , 6S , 4f , 5d

وأخيرا ننهي ذلك بوضع إلكترونين في الغلاف الفرعي 6P، فإذا أخذنا بعين الاعتبار الحد الأقصى لعدد الإلكترونات في كل غلاف فرعي فإننا نحصل عندئذ على الترتيب الإلكتروني التالي للرصاص:

$1S^2, 2S^2, 2P^6 \cdot 3S^2, 3P^6, 4S^2, 3d^{10}, 4P^6, 5S^2, 4d^{10}, 5P^6, 6S^2, 4f^{14}, 5d^{10} \cdot 6P^2$.

3- ما هو الترتيب الإلكتروني للغلاف الخارجي لذرة السيليكون ؟

الحـــــــل: العدد الذري للسيليكون 14



$1S^2 , 2S^2 , 2P^6 \Rightarrow 3S^2 , 3P^2.$

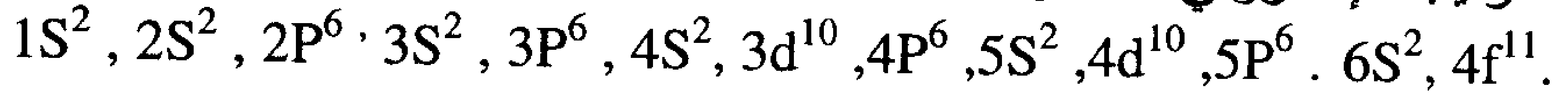
4- استعمل الجدول الدوري كدليل في كتابة الترتيب الإلكتروني الكامل لكل من

العناصر التالية: Mo , Sn , Ni

الحـــــــل: بالرجوع إلى الجدول الدوري نجد أن العـــدد الـــذري لكـــل مـــن

العناصر السابقة هي كما يلي: Ni Z = 28 ; Sn Z = 50 ; Mo Z = 67

– الترتيب الإلكتروني لعنصر :Mo



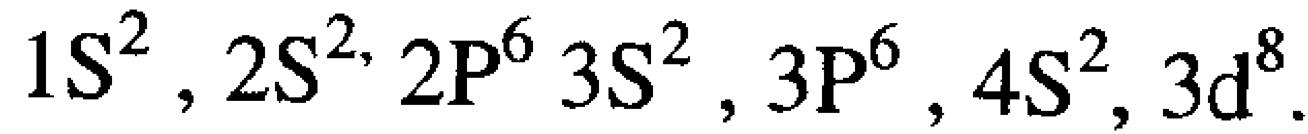
$1S^2 , 2S^2 , 2P^6 \cdot 3S^2 , 3P^6 , 4S^2, 3d^{10} ,4P^6 ,5S^2 ,4d^{10} ,5P^6 . 6S^2, 4f^{11}.$

– الترتيب الإلكتروني لعنصر :Sn



$1S^2 , 2S^2 , 2P^6 \cdot 3S^2 , 3P^6 , 4S^2, 3d^{10} ,4P^6 ,5S^2 ,4d^{10} ,5P^2 .$

– الترتيب الإلكتروني لعنصر :Ni



$1S^2 , 2S^{2,} 2P^6 \; 3S^2 , 3P^6 , 4S^2, 3d^8.$

5- استعمل الجدول الدوري للوصول إلى الترتيب الإلكتروني للأغلفة الخارجية

لكل من الذرات: Ga , Se , Cl , Sr

الحـــــــل: بالرجوع إلى الجدول الدوري نجد أن العدد الذري للذرات السابقة

هي كما يلي:

العنصر	Ga	Se	Cl	Sr
Z	31	34	17	38

العنصر	الترتيب الإلكتروني
Ga	$4S^2 ,3d^{10} ,4P^1$
Se	$4S^2 ,3d^{10} ,4P^4$
Cl	$3S^2 ,3P^5$
Sr	$5S^2$

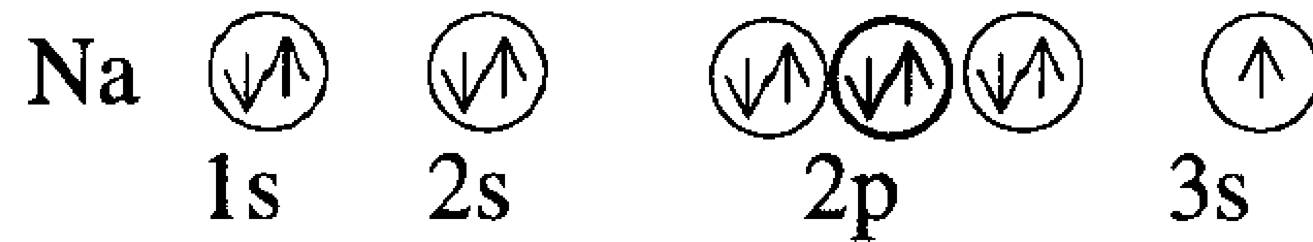
6- اكتب عدد الجسيمات الأساسية لعنصر الصوديوم Na، وكذلك التوزيع الإلكتروني والمخطط المداري، وعدد الإلكترونات الفردية وأعداد الكم الرئيسية الأربعة:

الحـــل: Na ,e^- ,P^+, n°

11 11 12

التوزيع الإلكتروني : $1S^2$, $2S^2$, $2P^6$, $3S^1$.

المخطط المداري :



عدد الإلكترونات الفردية : واحد

أعداد الكم الرئيسية الأربعة :

n	ℓ	mℓ	ms
1	0(1s)	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
2	0(2s)	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
	1(2p)	+1, 0 , -1	$\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2}$
3	0(3s)	0	$+\frac{1}{2}$

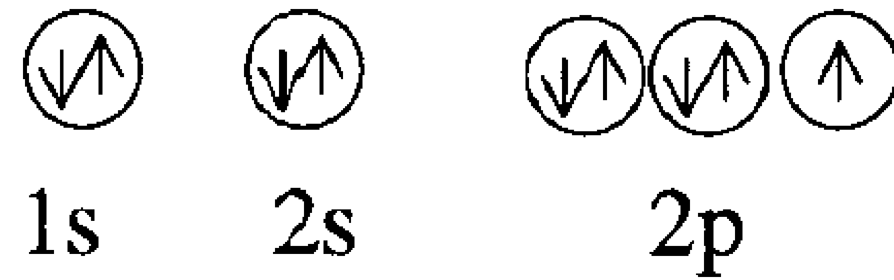
7- اكتب عدد الجسيمات الأساسية لعنصر الفلور F، وبين التوزيع الإلكتروني والمخطط المداري وعدد الإلكترونات الفردية،و أعداد الكم الأربعة الرئيسية

الحـــل: F ,e^- ,P^+, n°

9 9 10

التوزيع الإلكتروني : $1S^2$, $2S^2$,$2P^5$

المخطط المداري :



عدد الإلكترونات الفردية : واحد

أعداد الكم الرئيسية الأربعة:

n	ℓ	mℓ	ms
1	0(1s)	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
2	0(2s)	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
	1(2p)	+1, 0 , -1	$\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$

-8 اكتب التوزيع الإلكتروني لعنصر الكلور، وبين عدد الجسيمات الأساسية وارسم المخطط المداري، وعدد الإلكترونات الفردية في الحالة المستقرة والحالة المثارة و أعداد الكم الأربعة الرئيسية ؟

الحل: Cl ,e^- , P^+, n°

17 17 18

التوزيع الإلكتروني في الحالة المستقرة $1S^2$, $2S^2$,$2P^6$, $3S^2$,$3P^5$

المخطط المداري: (⇅) (⇅) (⇅)(⇅)(⇅) (⇅) (⇅)(⇅)(↑)

1s 2s 2p 3s 3p

عدد الإلكترونات الفردية : واحد

أعداد الكم الرئيسية الأربعة في (الحالة المستقرة):

n	ℓ	mℓ	ms
1	0(1s)	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
2	0(2s)	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
	1(2p)	+1, 0 , -1	$\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2}$
3	0(3s)	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
	1(3P)	+1 , 0 , -1	$\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2},+\frac{1}{2}$

أما عندما تثار ذرة الكلور العادية، تنتقل ثلاثة إلكترونات إلى مستويات فرعية أعلى طاقة تكون فارغة مثل 3d في هذه الحالة ويصبح التوزيع الإلكتروني كما يلي:

التوزيع الإلكتروني في الحالة المثارة:

, $1S^2$, $2S^2$,$2P^6$, $3S^1$,$3P^3$, $3d^3$

وبذلك يكون عدد الإلكترونات الفردية لذرة الكلور المثارة هي $7e^-$ ويكون تكافؤ الكلور في هذه الحالة سباعياً .

مثل سابع أكسيد الكلور : Cl_2O_7

حامض البيركلورريك : $HClO_4$

أعداد الكم الرئيسية الأربعة (في الحالة المثارة) :

n	ℓ	$m\ell$	ms
1	0	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
2	0	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
	1	+1, 0 , -1	$\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2}$
3	0	0	$+\frac{1}{2}$
	1	+1 , 0 , -1	$+\frac{1}{2},+\frac{1}{2},+\frac{1}{2}$
	2	+2, + 1 , 0 , -1 , -2	$+\frac{1}{2},+\frac{1}{2},+\frac{1}{2}$

9 - اكتب التوزيع الإلكتروني لعنصر الكبريت مبيناً عدد الجسيمات الأساسية، وارسم المخطط المداري، وعدد الإلكترونات الفردية في الحالة المستقرة وفي الحالة المثارة وأعداد الكم الأربعة الرئيسية ؟

الحـــــل S $Z = 16$

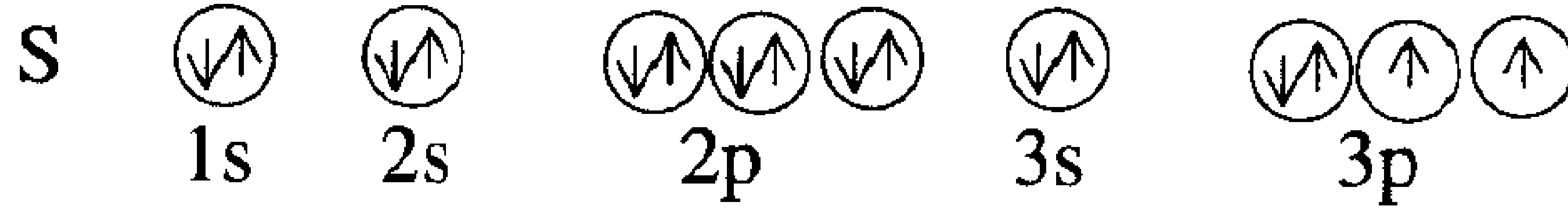
الجسيمات الأساسية : e^- , P^+, n°

16 16 16

التوزيع الإلكتروني (الحالة المستقرة):

$1S^2$, $2S^2$, $2P^6$, $3S^2$, $3P^4$

المخطط المداري :



عدد الإلكترونات الفردية في الحالة العادية : اثنان

ويمكن للكبريت أن يأخذ تكافؤ

ثنائـــي : H_2S $1S^2$, $2S^2$, $2P^6$, $3S^2$, $3P^4$

رباعـــي : SO_2 $1S^2$, $2S^2$, $2P^6$, $3S^2$, $3P^3$, $3d^1$

سداسي : SO_3 $1S^2$, $2S^2$, $2P^6$, $3S^1$, $3P^3$, $3d^2$

وذلك عند إثارة ذرة الكبريت وانتقال الإلكترونات إلى مستويات أعلى من الطاقة مثل المستوى الفرعي 3d .

أعداد الكم الرئيسية الأربعة في (الحالة المستقرة):

n	ℓ	$m\ell$	ms
1	0	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
2	0	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
	1	+1, 0 , -1	$\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2}$
3	0	0	$+\frac{1}{2}$
	1	+1 , 0 , -1	$\mp\frac{1}{2},+\frac{1}{2},+\frac{1}{2}$

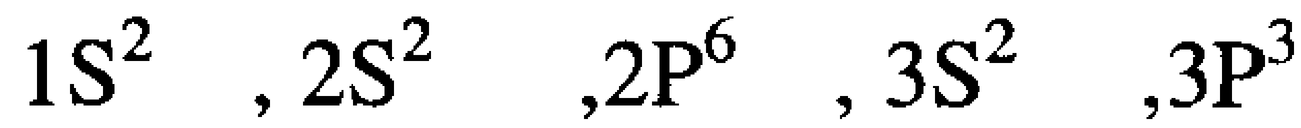
10- اكتب التوزيع الإلكتروني لعنصر الفوسفور (Z = 15) P، مبيناً عدد الجسيمات الأساسية، وارسم المخطط المداري، وعدد الإلكترونات الفردية في الحالة المستقرة والحالة المثارة واكتب أعداد الكم الرئيسية الأربعة ؟

الحل: P Z =15

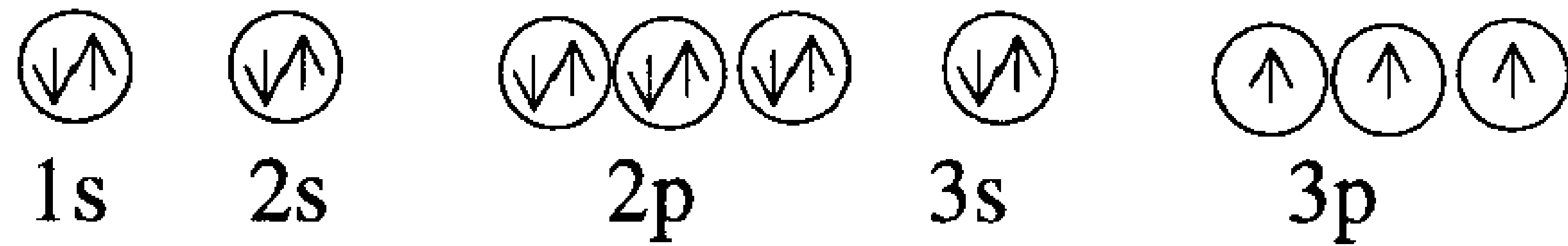
الجسيمات الأساسية : e^- , P^+, $n°$

15 15 16

التوزيع الإلكتروني (الحالة المستقرة):



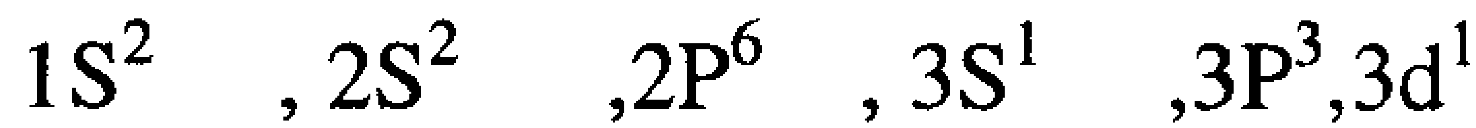
المخطط المداري:



عدد الإلكترونات الفردية: ثلاث

ويكون تكافؤ الفسفور ثلاثياً وذلك في مركباته ثالث أكسيد الفسفور .

التوزيع الإلكتروني في الحالة المثارة:



في الحالة المثارة ينتقل إلكترون من $3S^2$ إلى المدار الفرعي الفارغ $3d^1$ وبذلك يكون عدد إلكتروناته الفردية خمسة إلكترونات ويكون تكافؤ الفسفور في هذه الحالة خماسياً وذلك في مركباته P_2O_5 خامس أكسيد الفسفور .

أعداد الكم الرئيسية الأربعة (في الحالة المستقرة):

n	ℓ	$m\ell$	ms
1	0	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
2	0	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
	1	+1, 0 , -1	$\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2},\mp\frac{1}{2}$
3	0	0	$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$
	1	+1 , 0 , -1	$+\frac{1}{2},+\frac{1}{2},+\frac{1}{2}$

11 - اكتب التوزيع الإلكتروني لعنصر الجـــاليوم (Z = 31) Ga، مبينـــاً عـــدد الجسيمات الرئيسية، وارسم المخطط المداري، وعدد الإلكترونات الفردية في الحالة المستقرة والحالة المثارة واكتب أرقام الكم الرئيسية الأربعة .

الحـــــــــل: Ga Z = 31

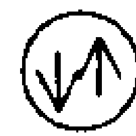
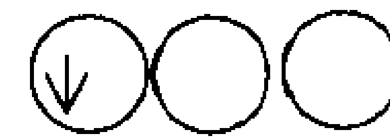
الجسيمات الأساسية : e^- , P^+, $n°$

31 31 39

التوزيع الإلكتروني (الحالة المستقرة):

$1S^2$, $2S^2$, $2P^6$, $3S^2$, $3P^6$, $4S^2$, $3d^{10}$, $4P^1$

المخطط المداري:

[Ar]   

3d 4s 4p

عدد الإلكترونات الفردية : واحد

وفي الحالة المثارة ينتقل إلكترون من $4S^2$ إلـــى المـدار الفرعـي 4P لأن المستوى 3d ممتلئ وبذلك يكون عدد إلكتروناته الفردية ثلاثة إلكترونات ويكـــون تكافؤه ثلاثياً .

أعداد الكم الرئيسية الأربعة (في الحالة المستقرة):

n	ℓ	mℓ	ms
1	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
2	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	1	+1, 0 , -1	$\mp\frac{1}{2}, \mp\frac{1}{2}, \mp\frac{1}{2}$
3	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	1	+1 , 0 , -1	$\mp\frac{1}{2}, \mp\frac{1}{2}, \mp\frac{1}{2}$
	2	+2, +1, 0 , -1,-2	$\mp\frac{1}{2}, \mp\frac{1}{2}, \mp\frac{1}{2}, \mp\frac{1}{2}, \mp\frac{1}{2}$
4	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	1	+1, 0 , -1	$+\frac{1}{2}$

12- احسب طول موجة ضوء تردده 8.0×10^{15} واحسب تردد ضوء طول موجته 20.0 nm .

الحل: $\lambda.V = C$

حيث C سرعة الضوء وتساوي m/sec: 3.0×10^{8}

$$\lambda = \frac{C}{V} = \frac{3.0\times10^{8}\,m/sec}{8.0\times10^{15}\,sec^{-1}} = 375.10^{-10}\,m = 37.5 \quad nm$$

$$V = \frac{C}{\lambda} = \frac{3\times10^{8}\,m/sec}{20.0\times10^{-9}\,m} = 15\times10^{15}\,Hz$$

13 - تبث محطة إذاعة WCBS في نيويورك برنامجها FM بتردد مقداره $\nu = 101.1mHz$ ، أما برنامجها AM (المتوسطة) فيبث على تردد $\nu = 880KHz$ ، ما هو طول موجة هذين البرنامجين بالأمتار ؟

الحل:

$$\lambda_1 = \frac{C}{\nu_1} = \frac{3.0\times10^{8}\,m/sec}{101.1\times10^{6}\,sec^{-1}} = 2.967 \quad m$$

$$\lambda_2 = \frac{C}{\nu_2} = \frac{3.0\times10^{8}\,m/sec}{880\times10^{3}\,sec^{-1}} = 340.91 \quad m$$

14- تصدر مصابيح بخار الزئبق المستعملة في إنارة الطرق السريعة والشوارع ضوءاً يناظر الطيف الذري للزئبق، وأحد هذه الخطوط أخضر وله طول موجة يساوي 546 nm، ماهو تردد هذا الخط ؟

الحل: $$\nu = \frac{C}{\lambda} = \frac{3.0\times10^{8}\ m/sec}{546\times10^{-9}\ m} = 549.45\ \ 10^{6}\ mHz$$

15- استعمل معادلة رايدبرغ لحساب أطوال الموجات لأول خطين في متسلسلة بفند من طيف الهيدروجين ؟

الحل: $$\frac{1}{\lambda} = 109\ 678\ \ cm^{-1}\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]$$

في متسلسلة بفند $n_1=5$

$n_2=6,7$

$$\frac{1}{\lambda} = 109678\ cm^{-1}\left[\frac{1}{5^2} - \frac{1}{6^2}\right] = 109678\ \ cm^{-1}\left[\frac{1}{25} - \frac{1}{36}\right] = 1340.51\ \ cm^{-1}$$

$$\lambda = 74598.5\times10^{-8}\ \ cm = 7459.85\ \ nm$$

$$\frac{1}{\lambda} = 109678\ \ cm^{-1}\left[\frac{1}{5^2} - \frac{1}{7^2}\right] = 109678\ \ cm^{-1}\left[\frac{1}{25} - \frac{1}{49}\right] = 2148.79\ \ cm^{-1}$$

$$\lambda = 4653\times10^{-7}\ cm = 4653\ \ nm$$

16- استعمل معادلة رايدبرغ لحساب طول الموجة للخط الطيفي في الهيدروجين الذي ينتج عندما يسقط إلكترون ما من فلك بور الرابع إلى الثاني ومن فلك بور السادس إلى الثالث .

الحل:

$$\frac{1}{\lambda} = 109678\ cm^{-1}\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right] = 109678\ \ cm^{-1}\left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2}\right]$$

$$\frac{1}{\lambda} = 20565.625\ \ \ cm^{-1} = 486.27\ \ \ nm$$

$$\frac{1}{\lambda} = 109678\ \ \ cm^{-1}\left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{6^2}\right] = 109678\ \ cm^{-1}\left[\frac{1}{9} - \frac{1}{36}\right]$$

$$\frac{1}{\lambda} = 9139.83\ cm^{-1}$$

$$\lambda = 1094.11\ \ \ 10^{-7}\ cm = 1094.11\ \ \ nm$$

17- كم هي الطاقة التي يجب تزويدها لرفع إلكترون من فلــــك بــور الأول إلــى الثالث ؟

الحـــــــــل:

$$\Delta E = A\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]$$

حيث قيمة الثابت A $A=2.18\times 10^{-18}$ joul

$$\Delta E = 2.18\times10^{-18}\,\text{Joul}\left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2}\right]$$

$$= 2.18\times10^{-18}\,\text{Joul}\left[\frac{1}{1} - \frac{1}{9}\right] = 1.9378\ 10^{-18}\ \text{Joul}$$

18- احسب طاقة فوتون له تردد يساوي 3×10^{15} Hz، إذا كان لفوتون ما طاقة تساوي 3×10^{-20} Joul . ماهو طول موجته ؟

الحـــــــــل:

$$\Delta E = h\nu$$

$$\Delta E = 6.63\times10^{-34}\,Joul\times\sec\times3\times10^{15}\sec^{-1}$$

$$\Delta E = 1.98\times10^{-18}\,Joul$$

$$\Delta E = h\nu \Rightarrow 3\times10^{-20} = (6.63\times10^{-34}\,Joul.\sec).\nu$$

$$\nu = \frac{3\times10^{-20}\,Joul}{6.63\times10^{-34}\,Joul.\sec} = 4524.88\times10^{10}\sec^{-1}$$

$$\lambda = \frac{C}{\nu} = \frac{3.0\times10^{8}\ m/\sec}{4524.88\times10^{10}\sec^{-1}} = 0.663\times10^{-5}\,m$$

19- استعمل معادلة رايدبرغ لحساب طاقة التأين للهيدروجين ؟

الحـــــــــل:

$$\Delta E = A\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right] = 2.18\times10^{-18}\left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2}\right] = 2.18\times10^{-18}\,\text{Joul}$$

20- كتلة البروتون في نواة ذرة الهيدروجين تساوي 1.67×10^{-24} cm، لنفترض أن قطر هـــذه النواة يساوي 1.0×10^{-13} cm، احسب كثافة النواة مفترضاً إن لها شكلاً كروياً ؟

الحــــــــل: يعطى حجم الكرة بالعلاقة $V=\frac{4}{3}\pi r^3$:

$$V=\frac{4}{3}\times\frac{22}{7}\times\left[(0.5)\times10^{-13}\right]^3=4.190\times0.125\times10^{-39}=0.52375\times10^{-39}\,cm^3$$

$$d=\frac{m}{v}=\frac{1.67\times10^{-24}\,gm}{0.52375\times10^{-39}\,cm^3}$$

$$d=3.1885\times10^{15}\ \text{gm/cm}^3=3.1885\times10^{18}\,Kg/m^3$$ كثافة النواة

21- كتلـــة الأرض تساوي 5.98×10^{24} Kg وقطرهـــا يســـاوي 13000 Km تقريبـــاً ماذا سيكون قطر الأرض (Km) لو أن لها نفس الكتلة ولكنها مكونة كليـاً من المادة النووية ؟ (استعمل الكثافة النووية الواردة في التمرين السابق).

الحــــــــل:

$$d=\frac{m}{V}=\frac{5.98\times10^{24}\,kg}{V}=3.1885\times10^{18}\,kg/m^3$$

$$V=\frac{5.98\times10^{24}}{3.1885\times10^{18}}=1.87549\times10^{6}\,m^3$$

$$V=\frac{4}{3}\pi r^3\Rightarrow1.8754\times10^{6}\,m^3$$

$$r^3=\frac{1.87549\times10^{6}}{4\times3.143}=0.044735\times10^{6}\,m^3$$

$$r^3=0.44735\times10^{6}\Rightarrow r=76.5m$$

$$2r=153\quad m\Rightarrow\quad 2r=0.153\quad Km$$

مسائل غير محلولة

1- إن جسيمات ألفا هي نواة ذرة الهليوم وتحمل شحنة (+2)، تساوي نسبة شحنتها إلى كتلتها (4.82×10^{4} c/g) ما كتلة جسيمات ألفا (c = كولوم) ؟

ج: 6.64×10^{-24} g .

2 – تمتص مادة ما بشدة الضوء تحت الأحمر (IR) ذا طول الموجة 6.50 m.
ما تردد هذا الضوء بالهرتز (Hz) ؟

ج: 4.62×10^{13} Hz .

3 – إشارات الرادار هي إشعاع كهرومغناطيسي ذو موجات ميكروية من منطقة الطيف الميكروي، يبلغ طول موجة إشارة الرادار العادي 3.19 cm، ما هو ترددها بالهرتز (Hz) .

ج: 9.40×10^{9} Hz

4 – مصباح بخار الصوديوم يستخدم في إنارة الشوارع السكنية، وهو يصدر ضوءاً أصفر تردده 5.09×10^{10} Hz ، ما طول موجة هذا الضوء بالنانومتر (nm) ؟

ج: 589 nm .

5 – ضوء أخضر يساوي طول موجته (550 nm)، ما تردده بالهرتز ؟

ج: 5.45×10^{14} Hz

6 – تبث محطـــة راديو FM برامجها بتردد يســاوي 93.5 MHz (ميغاهيرتز)
ما طـــول موجـــة البث (بالمتر) ؟

ج: 3.21 m

7 – أحسب طاقة الفوتون بالجول لضوء أخضر له طول موجة 550 nm .

ج: 36.16×10^{-20} J

8 – تستخدم حديثا أفران المايكروويف في تسخين وطهي الطعام، وفيها تمتص الإشعاعات الميكروية من قبل الرطوبة الموجودة في الطعام وبذلك يسخن الماء الذي يصبح حارا ويسخن كذلك الطعام . كم فوتونا ذات طول موجة 3.00 mm يجب أن تمتص من قبل 1 جرام من الماء لترتفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة ؟

ج: 6.31×10^{22} photons

9 – ما قيمة n لأجل: a) المستوى الرئيسي K، b) المستوى الرئيسي M ؟

ج: a) 1 ؛ b) 3 .

10 – ماهي المستويات الثانوية التي توجد في المستوى الرئيسي n = 3 و n = 4 ؟

ج: n = 3 : 3S , 3P , 3d
n = 4 : 4S , 4P , 4d , 4f

11 – حدد قيمة n , ℓ للمستويات الثانوية التالية ؟

a) 2S b) 3d c) 5f

ج: a) $n = 2 , \ell = 0$, b) $n = 3 , \ell = 2$, c) $n = 5 , \ell = 3$

12 – ما هي القيم الممكنة للعدد m_ℓ للمستويات الثانوية التالية ؟

a) $\ell = 1$ b) $\ell = 3$

ج: a) m = -1 , 0 , 1 b) m = -3 , -2 , -1 , 0 , +1 , +2 , +3

13 – كم مدارا (فلكا) يوجد في المستوى الثانوي b ($\ell = 5$) ؟

ج: 11

14 – اكتب التوزيع إلكتروني لما يلي:

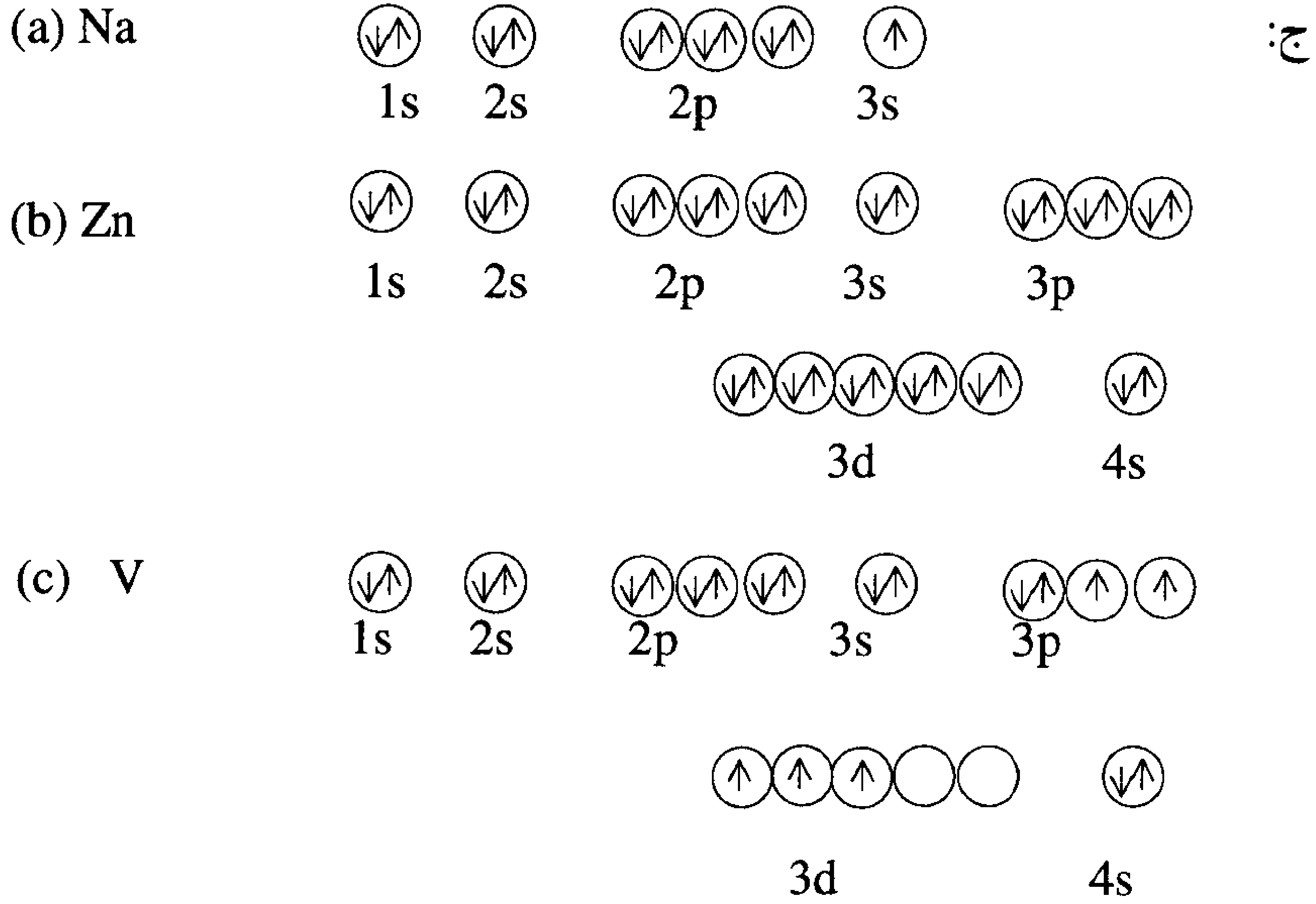
a) Mg b) Ge c) Cd d) Gd

ج:

a) Mg $1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2$
b) Ge $1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 4S^2\ 3d^{10}\ 4p^2$
c)Cd $1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 4S^2\ 3d^{10}\ 4P^6\ 5S^2\ 4d^{10}$
d)Gd $1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 4S^2\ 3d^{10}\ 4P^6\ 5S^2\ 4d^{10}\ 5P^6\ 6S^2\ 4F^8$

15 - اكتب المخطط المداري لكل من a) Na , b) Zn , c) V .

ج:



16 - اكتب التوزيع الإلكتروني المختصر لكل من: a)P , b)Sn .

ج: a)P:[Ne]$3S^2$ $3P^6$

b)Sn:[Kr] $4d^{10}$ $5S^2$ $5P^2$

17 - حدد التوزيع الإلكتروني للمدار الذي يكون الروابط ولكل من:

a) N b) Si c) Sr

ج:

a) N:$2S^2$ $2P^3$ b) Si:$3S^2$ $3P^2$ c) Sr:$5S^2$

18 - اكتب التوزيع الإلكتروني المختصر لكل من: a) Ni b) Ru

ج: a) Ni:[Ar] $3d^8$ $4S^2$ b) Ru:[Kr] $4d^6$ $5S^2$

19 - اكتب التوزيع الإلكتروني لمدارات الروابط لكل من:

a) Se b) Sn c) I

ج: a) Se: $4S^2$ $4P^4$ b) Sn: $5S^2$ $5P^2$ c) I: $5S^2$ $5P^5$

20 - استخـــــدم الجدول الدوري لاختيـــــار أكبر الذرات أو الأيونات في كل مجموعة .

ج:
a) Ge , Te , Se , Sn : a) Sn
b) C , F , Br , Ga : b) Ga
c) Fe , Fe^{+2} , Fe^{+3} : c) Fe
d) O , O^{-2} , S , S^{-2} : d) S^{-2}

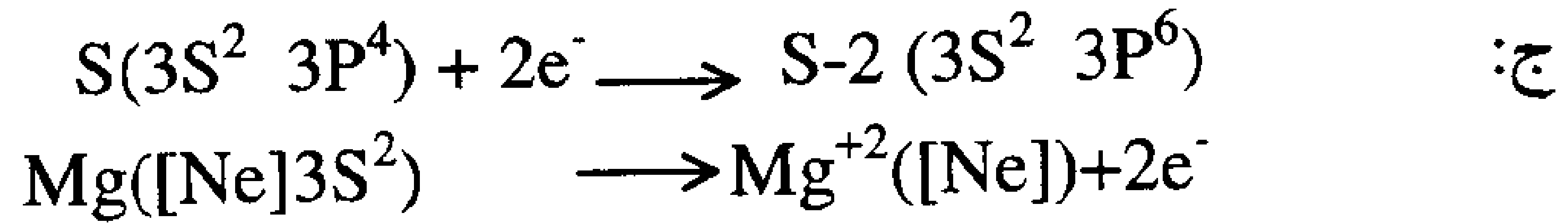
21 - استخدم الجدول الدوري لاختيار الذرة ذات طاقة التأين الأكبر مما يلي:

a) Na , Sr , Be , Rb b) B , Al , C , Si

ج: b) C a) Be

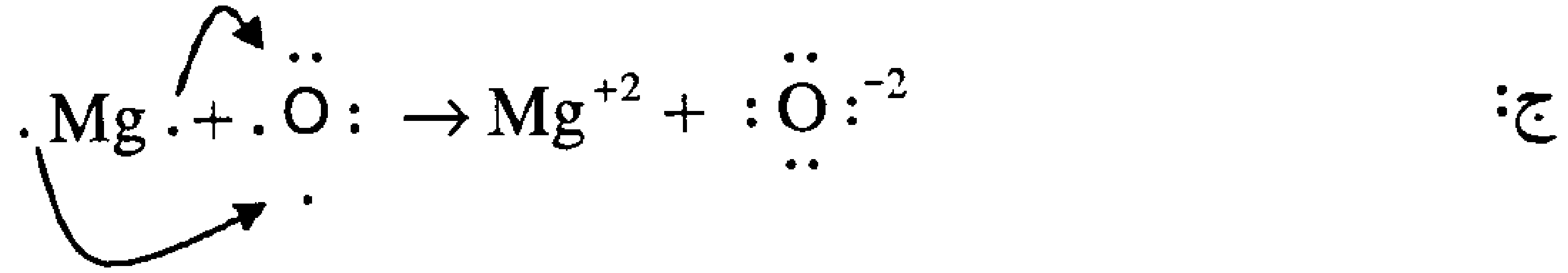
22 - كيف يتغير التوزيع الإلكتروني لمدارات الروابط للكبريت عندما يشكل أيون S^{-2} ؟ وكيف يتغير كذلك التوزيع الإلكتروني للمغنيسيوم عندما يشكل أيون Mg^{+2} ؟

ج:



23- ارسم التفاعل بين ذرات المغنيسيوم والأكسجين لاعطاء أيونات Mg^{+2},O^{-2} .

ج:



24- أكتب التوزيع الإلكتروني لذرة الزرنيخ (As , Z = 33) .

آ) – اكتب المخطط الذري . ب)– اكتب عدد الإلكترونات الفردية .

ج)– اكتب أرقام الكم الرئيسية الأربعة للمستوى الفرعي الأخير .

25- حدد عدد الجسيمات الأساسية للذرات التالية N، Si واكتب التوزيع الإلكتروني، ثم ارسم المخطط المداري لها، واكتب عدد الإلكترونات الفردية . اكتب كذلك أرقام الكم الرئيسية الأربعة لهذه الذرات .

26- اكتب التوزيع الإلكتروني والمخطط المداري لذرة الكوبالت$(Co , Z = 22)$، ثم حدد عدد الجسيمات الأساسية e^-,P^+,n° وبين عدد الإلكترونات الفردية و كيف يكون للكوبالت تكافؤين 2 و 3 ؟ ثم اكتب الأرقام الكوانتمية الأربعة الرئيسية لذرة الكوبالت .

27- اكتب التوزيع الإلكتروني لذرة اليود $(I , Z = 53)$، ثم حدد عدد الجسيمات الأساسية e^-,P^+,n°، وبين عدد الإلكترونات الفردية واكتب المخطط المداري . واكتب أيضاً الأرقام الكوانتمية الأربعة الرئيسية لهذه الذرة .

28- اكتب التوزيع الإلكتروني لذرة الحديد $(Fe , Z = 26)$، ثم حدد عدد الجسيمات الأساسية e^-,P^+,n° . وبين عدد الإلكترونات الفردية وأكتب المخطط المداري، ثم وضح لماذا يأخذ الحديد تكافؤين 2 و 3 . وأكتب الأرقام الكوانتمية الأربعة الرئيسية لذرة الحديد ؟

29- اكتب التوزيع الإلكتروني لذرة الزئبق $(Hg , Z = 80)$، ثم حدد عدد الجسيمات الأساسيةe^-,P^+,n° ، وبين عدد الإلكترونات الفردية واكتب المخطط المداري، ثم وضح لماذا يأخذ الزئبق تكافؤين 1 و 2 . واكتب الأرقام الكوانتية الأربعة الرئيسية لذرة الزئبق .

30- اكتب المخطط المداري المختصر لكل من: Sb . Ba . Se . Al

31- اكتب المخطط المداري لكل من As و Ni .

32- اكتب التوزيع الإلكتروني لكل من الذرات التالية: Ni . Cs . Ge . Br

33- ماهو التوزيع الإلكتروني للعنصر الذي له أعداد الكم الأربعة الرئيسية لإلكترونات المستوى الفرعي الأخير الأتية .

	n	ℓ	m_ℓ	m_s
(a)	3	1	+1,0,-1	$\pm\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2},+\frac{1}{2}$
(b)	4	0	0	$+\frac{1}{2}$

34- عرف الذرة التي لها التوزيع الإلكتروني في المستويات الرئيسية الأخيرة للطاقة .

ج:

(a) $3S^2\ 3P^5$	(Cl)
(b) $3S^2\ 3P^6\ 3d^5\ 4S^2$	(Mn)
(c) $3S^2\ 3P^6\ 4S^2$	(Ca)
(d) $3S^2\ 3P^6\ 3d^{10}\ 4S^2$	(Zn)
(e) $3S^2\ 4P^6$	(Kr)
(f) $5S^2\ 5P^6$	(Ze)
(g) $4S^2\ 4P^6\ 4d^{10}\ 5S^2$	(Cd)

الباب الخامس

بنية المركب الكيميائي

(نظرية الروابط)

STRUCTURE OF THE CHEMICAL COMPOUNDS

مقدمة

تعرضنا في الفصل السابق لدراسة التوزيع الإلكتروني للذرات وعلاقة هذا التوزيع بتكافؤ الذرة ، ثم وضعنا تصوراً لتحديد مكان الإلكترون حول النواة لأي ذرة من ناحية موقع الإلكترون في المستويات الرئيسية والفرعية للطاقة والمدار والحركة المغزلية ، وحيث إن العناصر (Elements) تتكون من ذرات ، نكون قد درسنا بنية أصغر وحدة للعنصر أو بنية الذرة ، بالإضافة لدراستنا لمكونات النواة ، وبما أن المادة الكيميائية يمكن أن تكون على شكل عنصر وأصغر وحدة فيه هي الذرة (Atom) مثل : C , Fe , Al , Cu , S

أو على شكل مركب مثل : H_2O, HCl , Na_2CO_3 , H_2S وأصغر وحدة فيه هي الجزيء (Molecule) .

سندرس بنية الجزئ من ناحية ترابط ذراته مع بعضها أي أنواع الروابط (Chemical Bonds) ، والشحنة التي يحملها الجزئ (متعادلاً كان أم أيوناً موجباً أو سالباً) وشكل الجزيء الهندسي والرنين (Resonance) إن وجد .

ترتبط ذرات أي جزئ أو أيون بتلامس أو تلاقي الأطراف الخارجية لهذه الذرات ولذلك نستطيع أن نقول بأن الإلكترونات الخارجية للذرات أو إلكترونات التكافؤ(Valence Electrons) هي التي تتلامس أو تتداخل مع بعضها أما الإلكترونات الداخلية أو ما يسمى بإلكترونات اللب (Core Electrons) فإنها لا تدخل في هذه العملية الاتحادية ، وتكوّن ما يسمى ببنية الجزئ

(Structure of the Molecules) أو بنية لويس Lewis Structure ويمكن تقسيم أنواع الروابط الكيميائية (Chemical Bonds) إلى ثلاثة أنواع

أنواع الروابط Chemical Bonds

تقسم الروابط الكيميائية إلى ثلاثة أنواع

1) الرابطة الأيونية (Ionic Bond) .

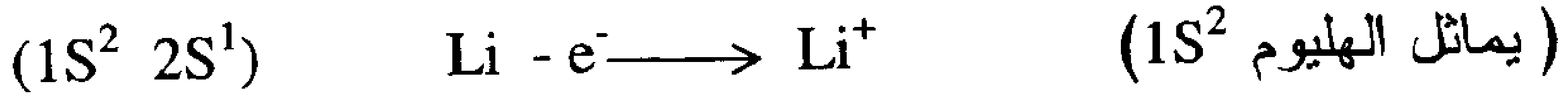
2) الرابطة التساهمية (Covalent Bond)

3) الرابطة التناسقية أو التساندية (Coordinate Bond)

1-الرابطة الأيونية : Ionic Bond

تختلف الرابطة الأيونية عن التساهمية ،وذلك بانتقال إلكترون أو أكثر من ذرة فلز (عنصر) إلى ذرة لافلز وتصبح بذلك الذرة التي تفقد إلكتروناً أيوناً موجباً (Cation) وتصبح الذرة التي تكسب إلكتروناً أيوناً سالباً (Anion) .

مثـــال : ذرة الليثيوم تفقد إلكتروناً وتتحول إلى أيون موجب (Cation) :

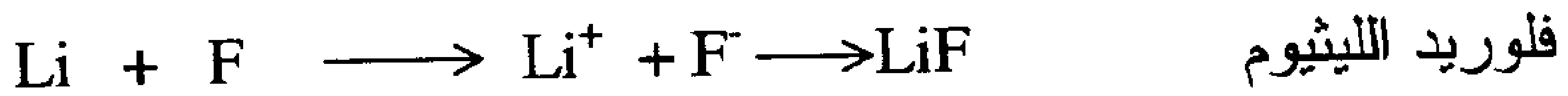


$(1S^2\ 2S^1)$ $Li - e^- \longrightarrow Li^+$ (يماثل الهليوم $1S^2$)

بينما نرى أن ذرة الفلور تكتسب هذا الإلكترون وتتحول إلى أيون سالب (Anion) ، (يماثل النيون $1S^2\ 2S^2\ 2P^6$) .



$(1S^2\ 2S^2\ 2P^5)$ $F + e^- \longrightarrow F^-$



فلوريد الليثيوم $Li + F \longrightarrow Li^+ + F^- \longrightarrow LiF$

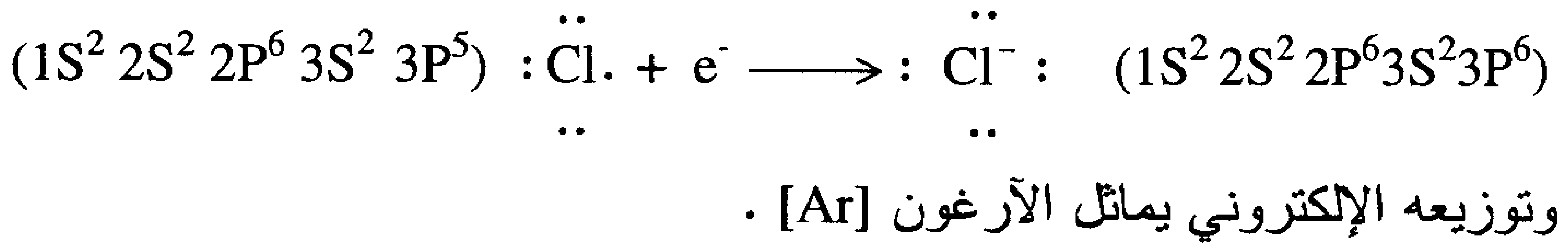
{ $Li^+\ F^-$ القوة الدافعة لتكوين الرابطة الأيونية هنا هو اتحاد فلز له طاقة تأين منخفضة مع لافلز له ألفة إلكترونية عالية .

مثـــال آخـــر : كلوريد الصوديوم :

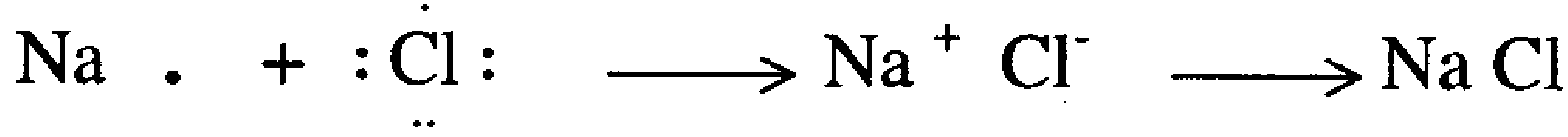


$(1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^1)$ $Na - e^- \longrightarrow Na^+$ $(1S^2\ 2S^2\ 2P^6)$

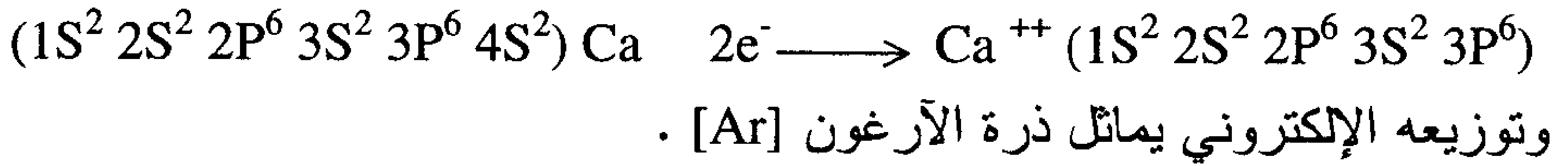
التوزيع الإلكتروني يماثل النيون [Ne] .



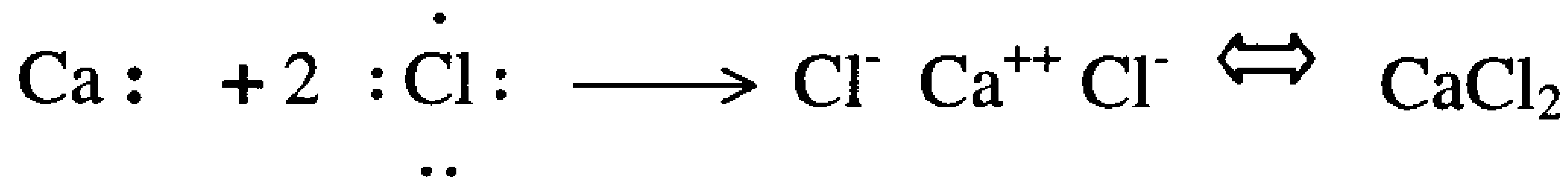
وتوزيعه الإلكتروني يماثل الآرغون [Ar] .



مثـــال آخــر : كلوريد الكالسيوم : $CaCl_2$

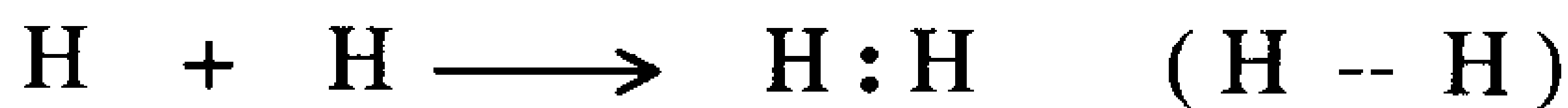


وتوزيعه الإلكتروني يماثل ذرة الآرغون [Ar] .



2- الرابطة التساهمية : (Covalent Bond)

واضح من اسم الرابطة أن ذرتين تشتركان معاً في تكوين رباط بالمساهمة المتساوية (Equal Contributions) لإلكترونين نتيجة للتجاذب بين هذه الإلكترونات المكوّنة للرابطة ونواة كل من الذرتين المترابطتين . والقوة الدافعة لهذا الترابط هي أن يصل التوزيع الإلكتروني للذرات المرتبطة في المدارات الأخيرة إلى عدد يماثل العدد الموجود في بنية الغاز النبيل (**قاعدة الثمانية**) (The Octet Rule) الذي يلي هذه الذرات في الجدول الدوري **وتنخفض بذلك طاقة الجزيء إلى حد أدنى** ويغدو الجزيء **أكثر استقراراً** وتصل كل ذرة إلى حالة من **الاستقرار** بمساهمتها في بنية الجزيء أكثر من الحالة المنفردة لكليهما. نوضح حالة الاستقرار للذرات في بنية الجزيء من خلال ارتباط ذرتي الهيدروجين لتكوين جزيء الهيدروجين .

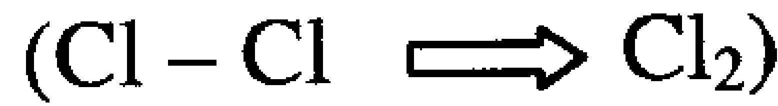


عندما تقترب الذرتان من بعضهما ، فإن إلكترون كل ذرة (الوحيد الخارجي) يقع تحت تأثير جذب نواتي الذرتين المرتبطين وبذلك يصبح حول كل ذرة عدد من الإلكترونات مقداره ($2e^-$) ، وهكذا تتشابه مع ذرة الهليوم (الغاز

النبيل الذي يليه في الجدول الدوري) ويحسب الزوج الإلكتروني تابعاً للذرة الأولى وفي نفس الوقت تابعاً للذرة الثانية أي أنه يصبح لكل ذرة إلكترونان خارجيان وهكذا يتم إشباع الذرة بملء مداراتها ، ونرمز للرابطة التساهمية بخط صغير (−) بين الذرتين دلالة على وجود ($2e^-$) .

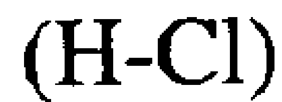
($2e^-$ تحتسب حول كل ذرة H)

مثال آخر : تكوّن جزيء الكلور: إن التوزيع الإلكتروني لكل ذرة كلور هو (K.L.M = 2.8.7) أي يوجد 7 إلكترونات في المدار الأخير ، فإذا ارتبطت ذرتان مع بعضهما (وهذا وضع مفضل من ناحية خفض مستوى الطاقة ومن ثم يؤمن أفضل استقرار لذرتي الكلور أي جزيء الكلور) تقدم كل ذرة إلكترون للمساهمة فيه مع ذرة الذرة الأخرى ، وهكذا يصبح حول كل ذرة ثمانية إلكترونات (قاعدة الثمانية) ويصبح الترتيب الإلكتروني (2.8.8) مثلها مثل ذرة غاز الارغون Ar الغاز النبيل الذي يليها في الجدول الدوري



(Cl – Cl ⟹ Cl_2)

من المثالين السابقين للرابطة التساهمية نجد أن الرابطة المكوّنة من إلكترونين بمساهمة كل ذرة بإلكترون وبما أن الذرتين متشابهتان تكون فيها الكثافة الإلكترونية بين الذرتين متساوية وتدعى هذه الرابطة بالرابطة التساهمية غير المستقطبة (Non Polar Covalent Bond) ، أما إذا كانت الكثافة الإلكترونية غير متساوية بين الذرتين ويحدث هذا عندما تكون الذرتان مختلفتين وإحداهما أكثر كهروسالبية من الأخرى مثل جزيء (H -- Cl) فندعو الرابطة في مثل هذه الحالة بالرابطة التساهمية المستقطبة (Polar Covalent Bond) .



(H-Cl)

وفي مثل هذا الجزيء تنزاح الغمامة الإلكترونية المحيطة بالذرتين أكثر نحو الذرة الأكثر كهروسالبية (ذرة الكلور) وبذلك تكتسب ذرة الكلور شحنة جزئية سالبة (δ -) وذرة الهيدروجين شحنة جزئية موجبة (δ +) بسبب نقص

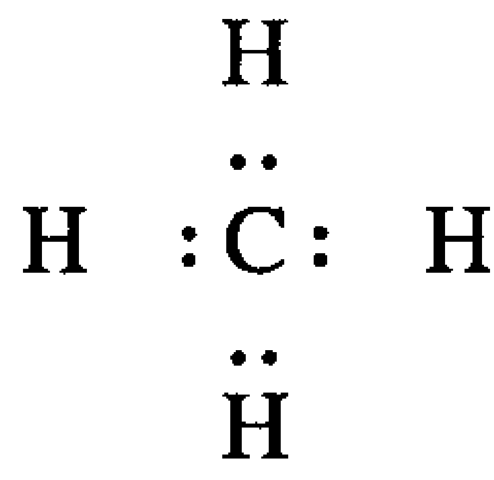
الكثافة الإلكترونية حولها $(H^{+\delta} - Cl^{-\delta})$، وفي حالة انحلال غاز كلـور الـهيدروجين في المـاء (وهو قطبي أيضاً) يكون الانزياح في حده الأقصى ونجد أن :

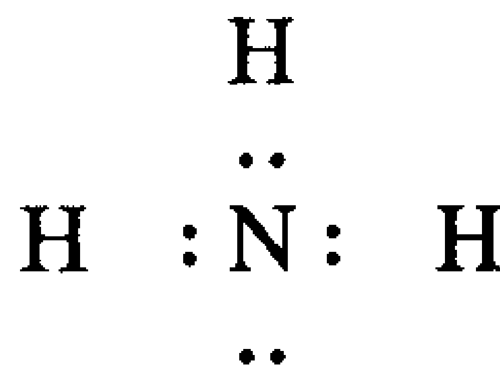


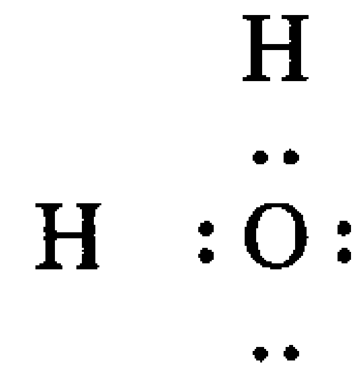
$$H^{+\delta} - Cl^{-\delta} \xrightarrow{H_2O} H^+ + Cl^-$$

ويتأين محلول حمض الهيدروكلوريك في الماء تأيناً تامـاً إلـى H^+ Cl^- .

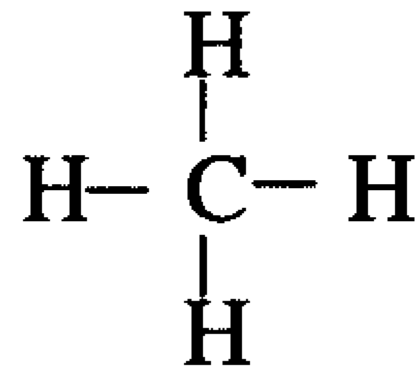
وبدراستنا لطريقة تكوّن جزيء H_2 و Cl_2 و HCl نكون قد وصلنا إلى ما يسمى ببنية الجزيء أو بنية لويس لهذه المركبات . بقي أن نذكر أن الرابطة التساهمية في المركب يمكن أن تنشـأ من ترابط ذرة مع عدة ذرات أخرى .

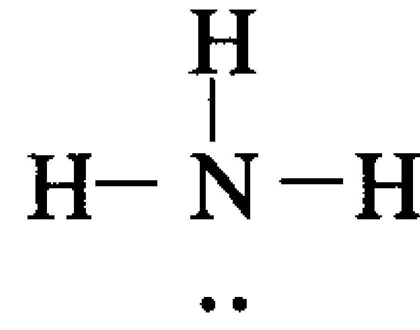


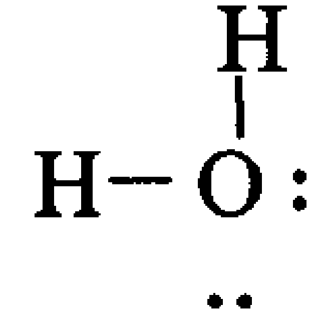




or   or   or



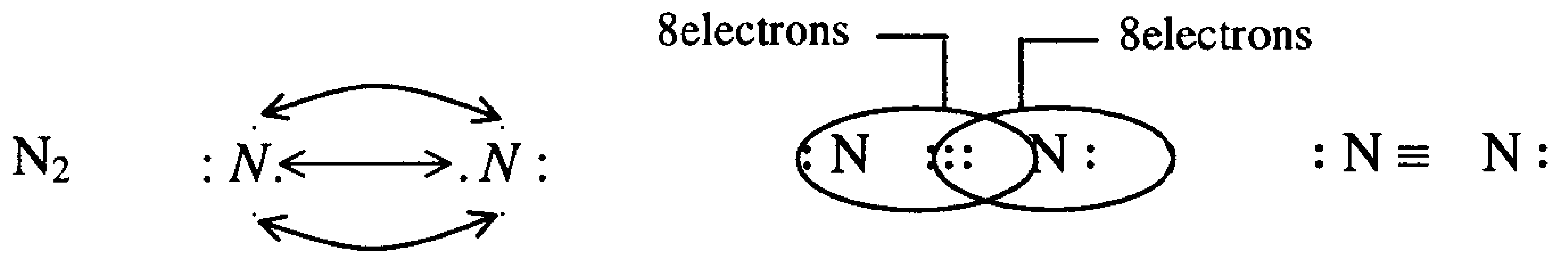


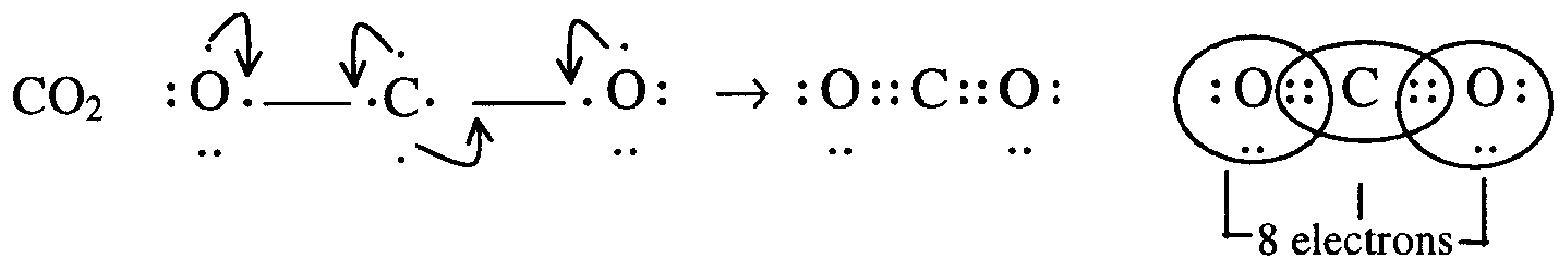


methane   ammonia   water

ميثان   أمونيا   ماء

كما ويمكن للرابطة التساهمية أن تكون مزدوجة (=) أو ثلاثية (≡) وذلـك عندما تساهم كل ذرة بإلكترونين أو ثلاثة إلكترونات ، مثل (N_2 , CO_2) .





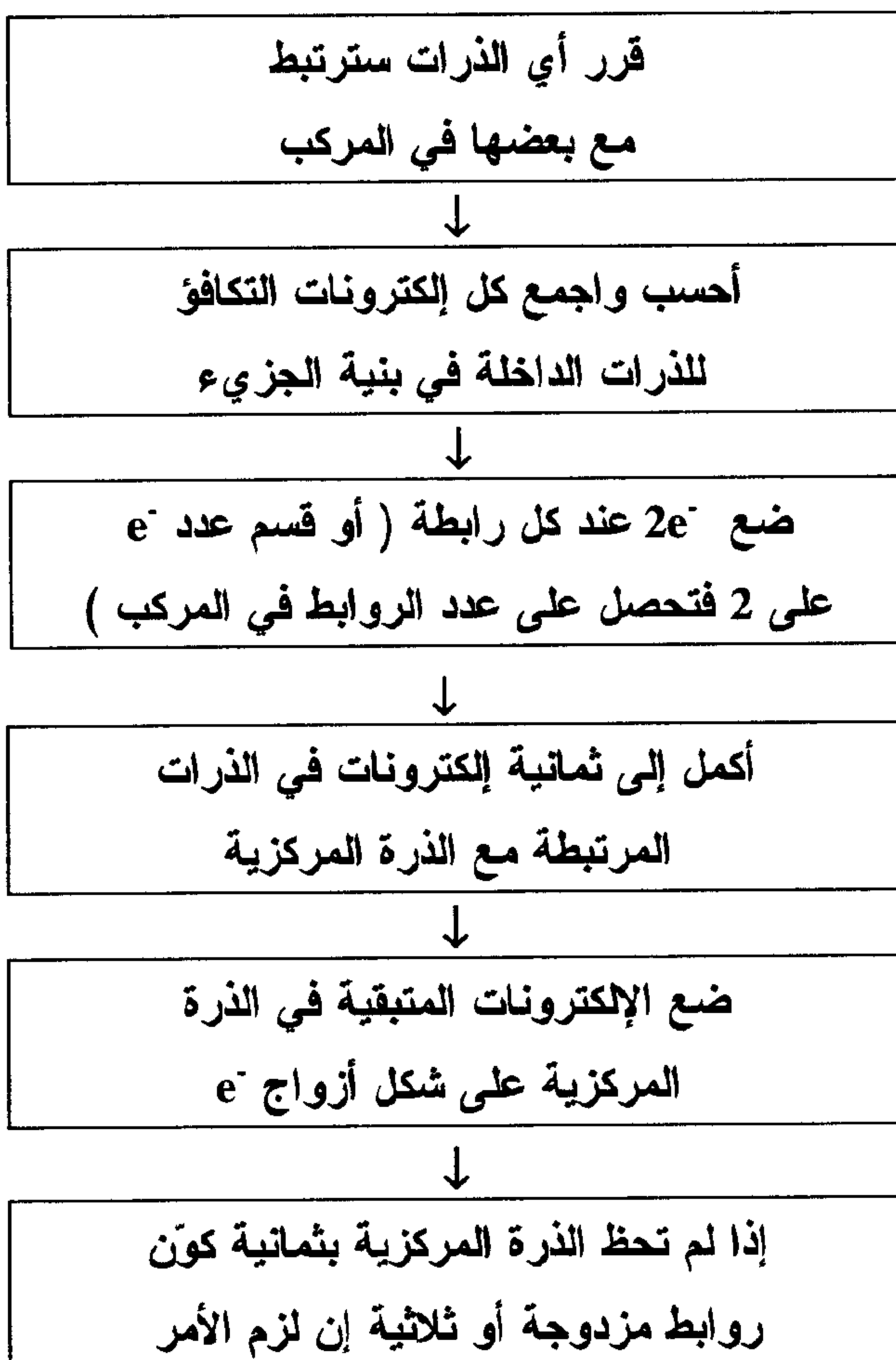
وتُتبع الخطوات التي يوضحها الجدول (5-1) من أجل رسم بنيـــة لويـــس لأي مركب كيميائي .

ويجب أن نأخذ بعين الاعتبار ما يلي :

1 – إذا كان الجزيء أيوناً سالباً (Anion) نضيف إلى عدد إلكترونات التكافؤ عدداً يماثل الشحنة التي يحملها الأيون .

2 – إذا كان الجزيء أيوناً موجباً (Cation) نطرح من عدد إلكترونات التكافؤ عدداً يماثل الشحنة التي يحملها الأيون الموجب .

الجدول (5-1) : المخطط الذي يتبع عند رسم بنية لويس لأي مركب كيميائي



3 – يبدأ بتوزيع إلكترونات التكافؤ (التي تشكل الروابط) علـــى ذرات الجـــزيء بحيث تأخذ ذرة الـــهيدروجين ($2e^-$ دومـــا) وأي ذرة أخـــرى ســيكون نصيبـــها (8) إلكترونات .

4 – الذرة المركزية هي التي تكتب أولا .

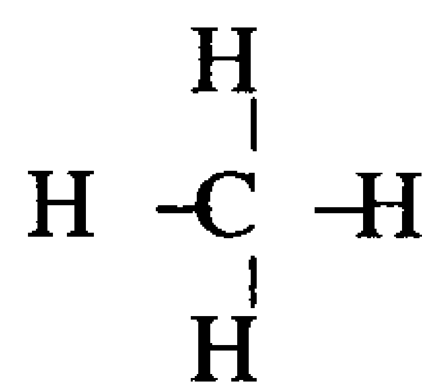
مثــــــــال : في جزيء الميثان المذكور سابقا (وهو جزيء متعادل) نجد :

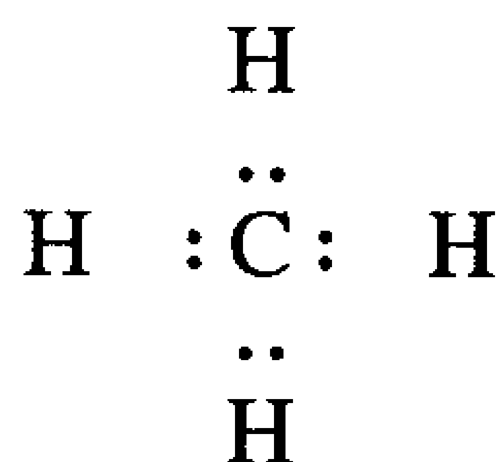
ذرة الكربون تساهم في $4e^- : 1 \times 4 = 4\ e^-$

ذرة الهيدروجين تساهم في $4e^- : 4 \times 1 = 4\ e^-$

المجموع $8e^-$

إذن يوضع حول كل ذرة هيدروجين $2e^-$ وحول الذرة المركزية $8e^-$ فنجد :

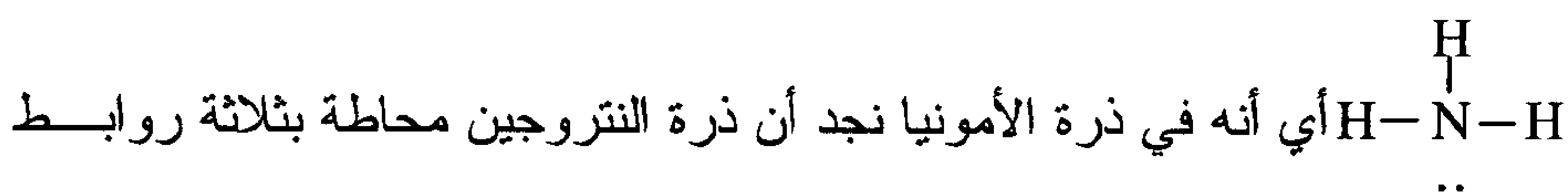




وبنفس الطريقة يمكن رسم صيغـــة (أو بنيـــة) جـــزيء H_2O وغيرهمـــا وستوضح الأمثلة المحلولة ما ذكرناه سابقا .

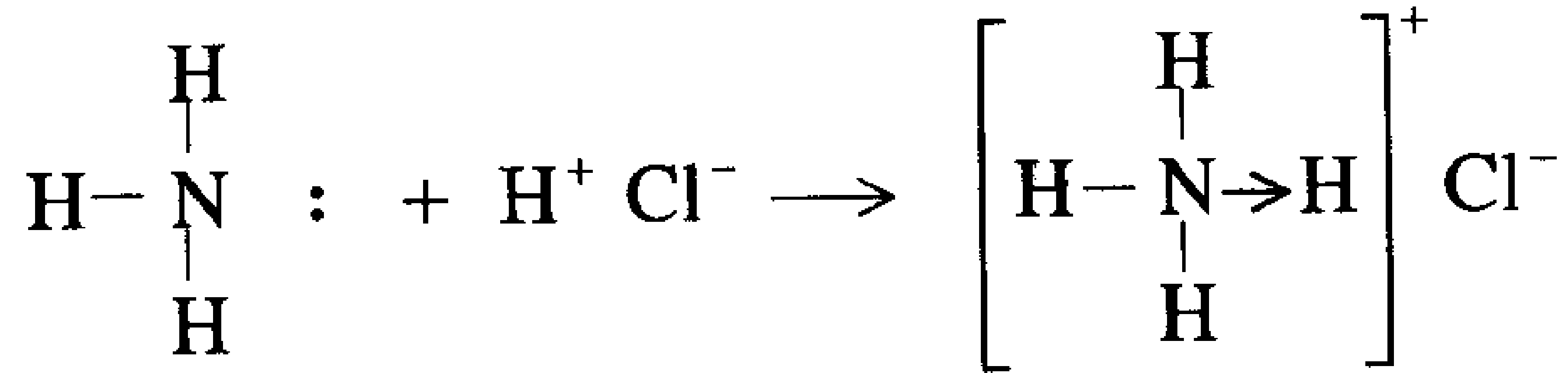
3 – الرابطة التساندية (التناسقية) : Coordinate Covalent Bond

عندما رسمنا بنية لويس لجزيء الأمونيا NH_3 رسمناه بهذا الشكل :



أي أنه في ذرة الأمونيا نجد أن ذرة النتروجين محاطة بثلاثة روابـــط تساهمية وزوج وحيد من الإلكترونات (Lone Pair) وهما سبب قاعدية الأمونيـــا حيث يمكن للنيتروجين أن يدفع الزوج الإلكتروني غير المرتبط ليســـاهم به برابطة تساندية مع ذرة تحتاجها .

مثـــــال : إذا عرّضنا غاز الأمونيا لمحلول حمض الهيدروكلوريك ، فـــإن جزيء الحمض المتأين يكيّف نفسه بحيث يقترن أيون الـــهيدروجين H^+ مـــع ذرة النتروجين في الأمونيا ويرتبط أيون الهيدروجين مع ذرة النيتروجين برابطة تناسقية مكوناً مركب كلوريد الامونيوم .



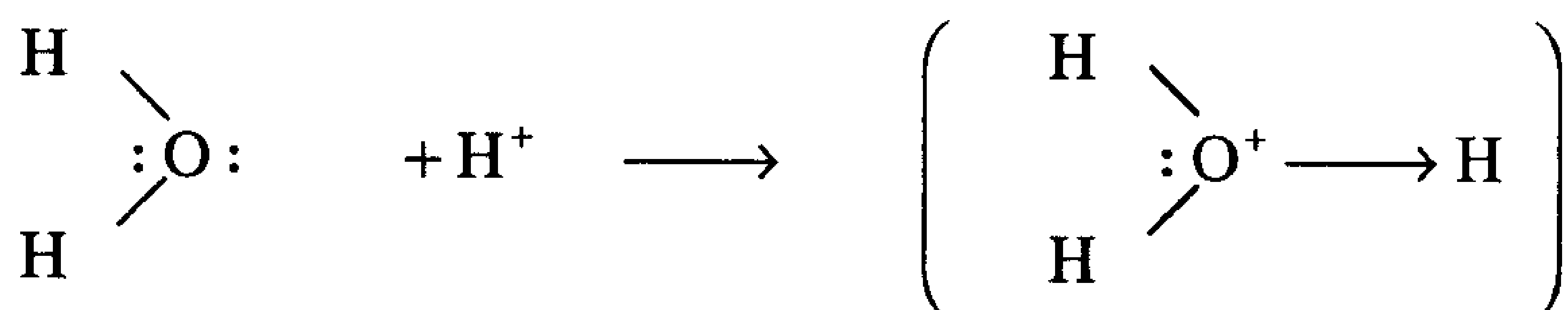
والرابطة التناسقية تُرسم على شكل سهم يمثل اتجاهـــه مصـــدر الإلكترونـــات المكوّنة للرابطَة وهي بمجـــرد أن تتكون لا تختلف عن الرابطة التساهمية إلا من حيث بيان مصدرها وتكوينها وتتقاسم الذرتين الهيدروجين والنيتروجين إلكترونـــات هذه الرابطة التناسقية ، وبذلك يصبح عدد الإلكترونات المحيطة بذرة النيـــتروجين في أيون الأمونيا 4 بدلاً من 5 ، ويكون الأيون كله موجب الشحنة ويرتبط بـــأيون الكلور Cl^- بالرابطة الأيونية ،وهكذا نرى أن جزيء كلوريد الأمونيوم يمثل جميـــع أنواع الروابط التي سبق ذكرها وهي :

- ثلاثة روابط تساهمية (ارتباط ثلاث ذرات هيدروجين مع ذرة النتروجين)
- رابطة تناسقية (ارتباط ذرة الهيدروجين الرابعة مع ذرة النيتروجين)
- رابطة أيونية (ارتباط أيون الأمونيا NH_4^+ مع أيون Cl^-)

وتنشأ هذه الرابطة في بعض الحالات التي تكون فيها ذرة في جزيء ما مالكـــة لزوج وحيد من الإلكترونات (Lone Pair) بينما تمتلك الذرة الأخرى في الجـــزيء الآخر مداراً فارغاً (Vacuum Unfielled Orbital) أو غير ممتلئ ، وعند اقتراب الذرات أو الجزيئات من بعضها يتم تكوين رباط بين الذرة المانحـــة مـــع الـــذرة الأخرى المستقبلة ، ويتكوّن ما يسمى بالرباط التساندي (التناسقي) أو التعـــاوني ويمثل بسهم اتجاهه يدل على مصدر الإلكترونات المكونة للرابطة .

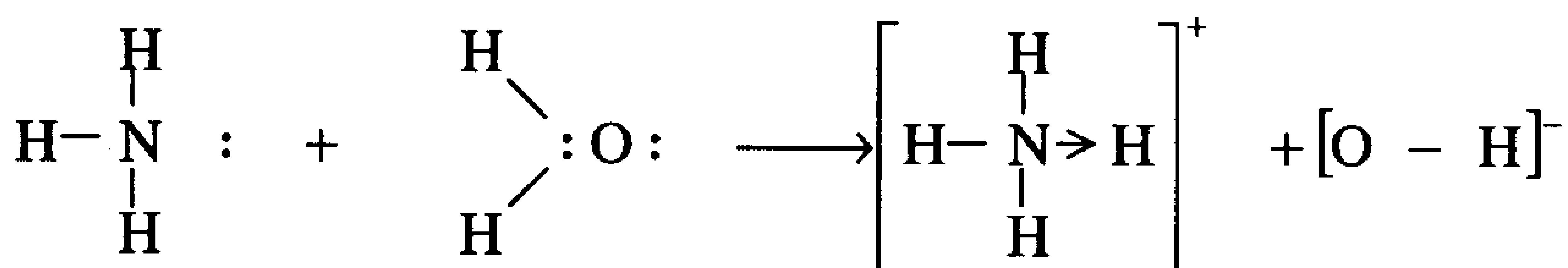
مثـــــال آخر على الارتباط التساهمي (التساندي أو التناسقي) :

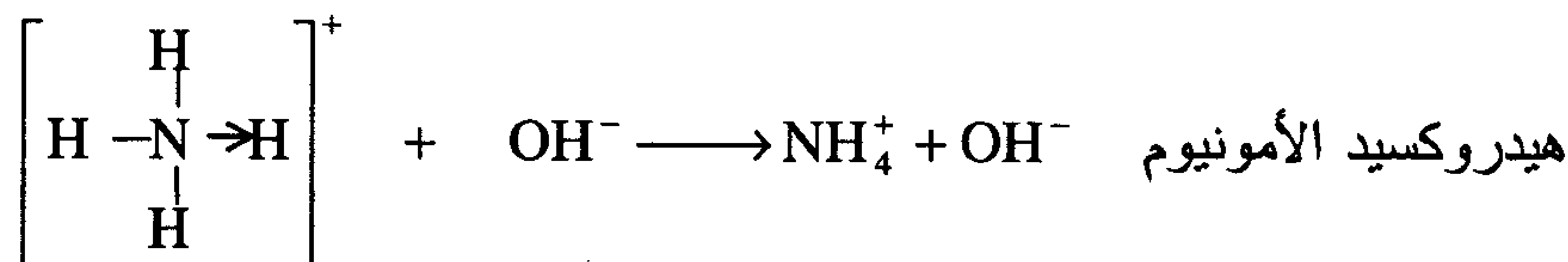
أيون الهيدرونيوم





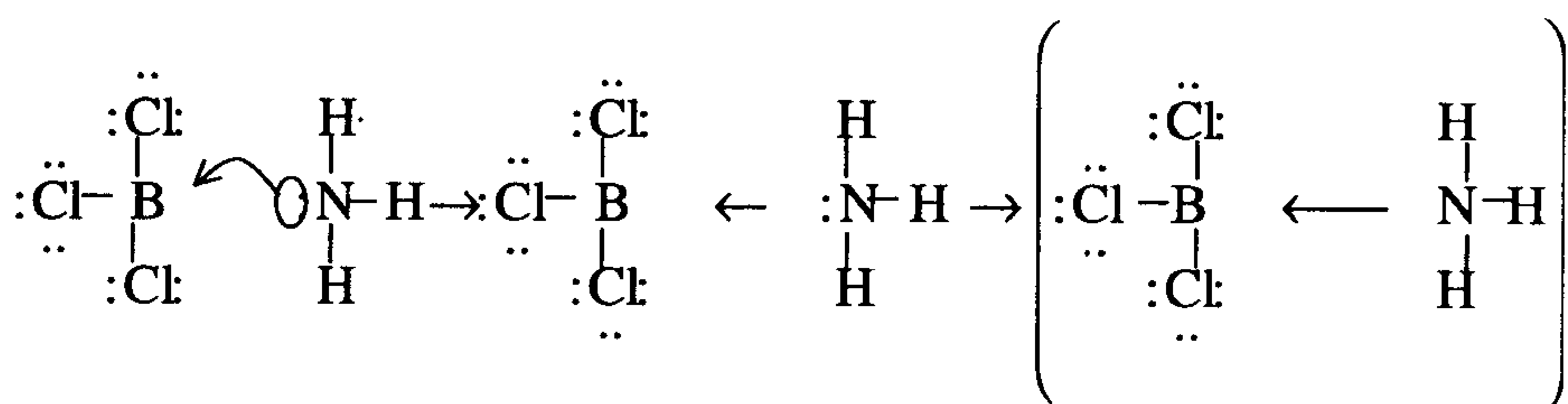
$$H_2O + H^+ \longrightarrow H_3O^+$$





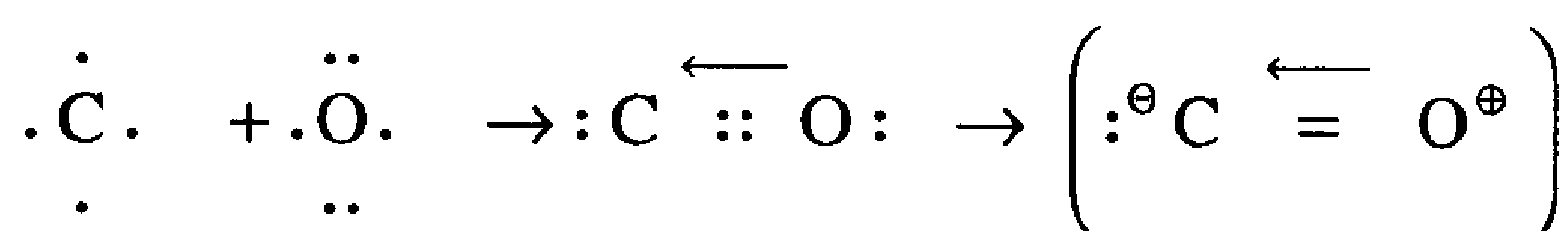
هيدروكسيد الأمونيوم

- الأمونيا - ثلاثي كلوريد البورون :



Ammonia Boron Trichloride أمونيا ثلاثي كلوريد البورون

- أول أكسيد الكربون



4- الشكل الهندسي للجزيء والزاوية بين الروابط :

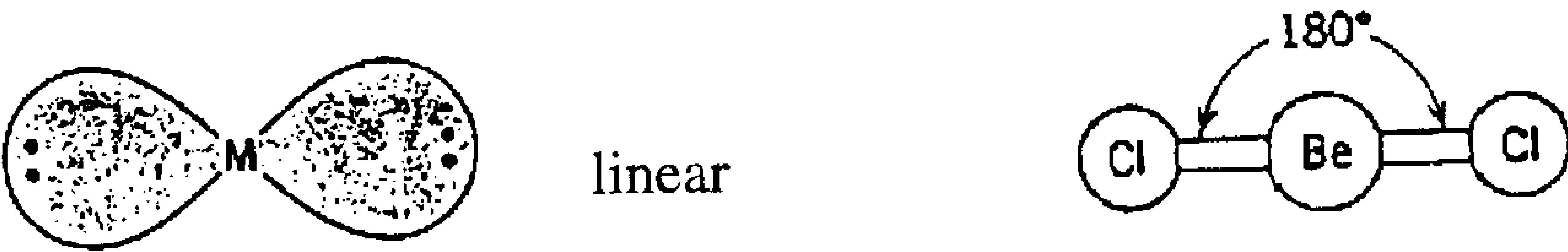
بعد أن تمكنا من معرفة بنية لويس لأي مركب وفقا للقواعد التي ذكرناها نستطيع الآن أن نحدد الزاوية بين الروابط وأيضا نتوقع الشكل الهندسي للجزيء وهو هدف رئيسي لدراستنا للروابط الكيميائية بعد رسم بنية لويس وذلك باستخدام نظرية تنافر زوج الإلكترونات لغلاف التكافؤ Valenee Shall Electron-Pair Repulsion Theory(VSEPR) وهي تتلخص في أن أزواج الإلكترونات المحيطة بالذرة المركزية تتنافر نظرا لكونها إلكترونات تحمل شحنات سالبة ومن ثم تحاول أن تبتعد عن بعضها ما أمكن ذلك . والشكل الهندسي الذي يسمح بأكبر بعد بين أزواج هذه الإلكترونات ، هو الذي يحدد الشكل الهندسي للجزيء .

وبتطبيق هذه النظرية على بعض المركبات نستطيع أن نعلم الشكل الهندسي للجزيء ومن ثم الزاوية بين الروابط .

4-1- جزيء كلوريد البريليوم$BeCl_2$: (زوجي الإلكترونات حول الذرة المركزية)

عدد الإلكترونات الخارجية المكونة لروابط الجزئي = $16\bar{e}=2+7+7$

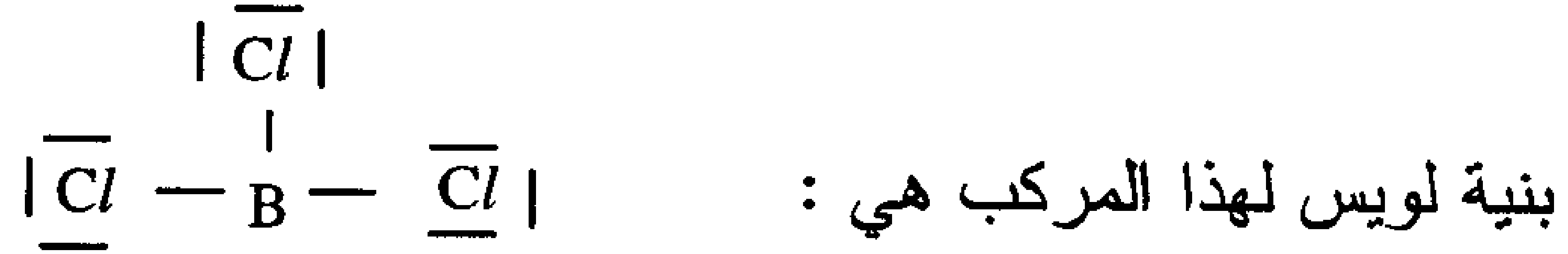
تكون الذرة المركزية Be محاطة برابطتين تساهميتين والشكل الهندسي الذي يسمح بأكبر بعد بينهما نتيجة التنافر بين إلكتروناتها هو الشكل المستقيم وتكون الزاوية بين الروابط 180° .ولذلك يكون الشكل الهندسي لجزيء $BeCl_2$ خطا مستقيما (Linear) والزاوية بين الروابط 180° $|\overline{\underline{Cl}}-Be-\overline{\underline{Cl}}|$ $BeCl_2$



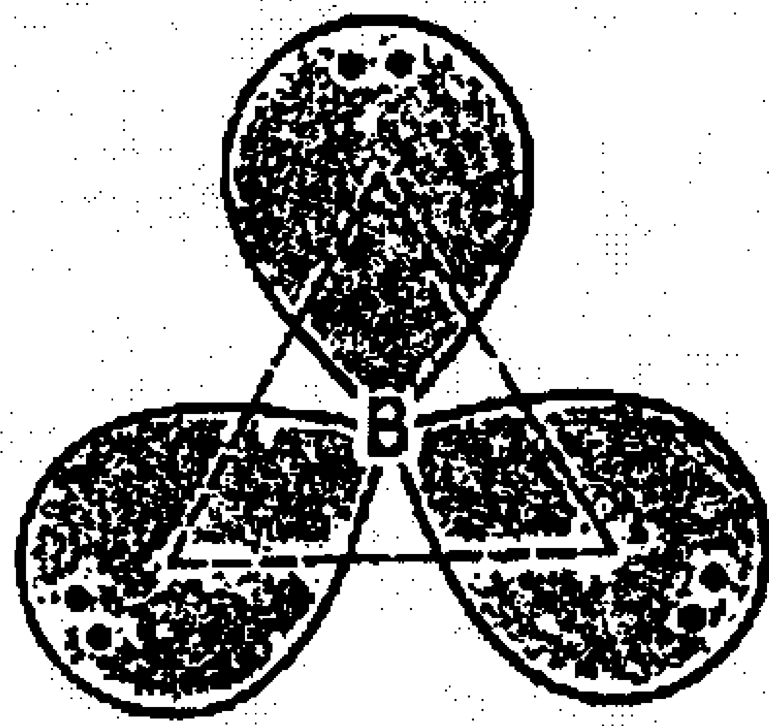
وهذا يشكل أحد شواذ قاعدة لويس حيث الذرة المركزية محاطة بأربعة إلكترونات فقط بدلا من ثمانية .

2-4- ثلاثي كلوريد البورونBCl_3 :(ثلاثة أزواج من الإلكترونات حول الذرة المركزية) عدد الإلكترونات الخارجية $(3\times7)+5 = 26\ \bar{e}$

بنية لويس لهذا المركب هي :

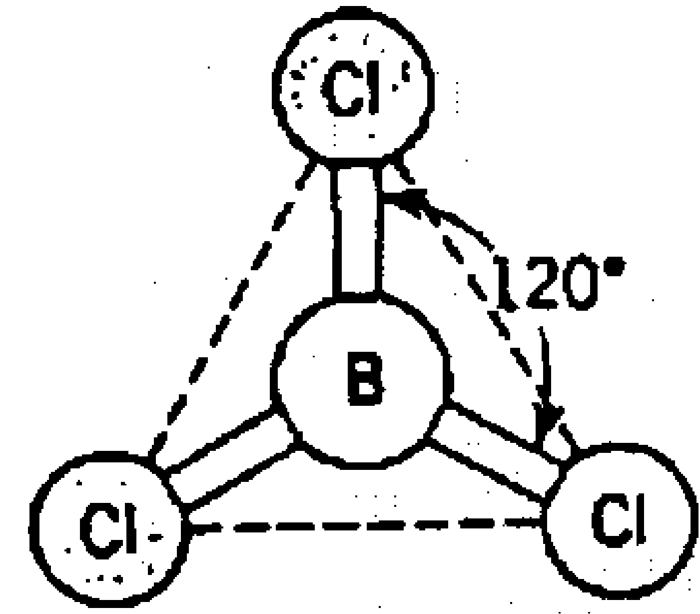


وتكون الذرة المركزية (B) محاطة بثلاثة روابط تساهمية والشكل الهندسي الذي يسمح بأكبر بُعد بين هذه الروابط هو مثلث متساوي الأضلاع تكون الذرة المركزية في وسط مستوى المثلث ، والذرات الثلاث الأخرى تقع عند رؤوس هذا المثلث وتكون الزاوية بين هذه الروابط °120 .



Planar triangular

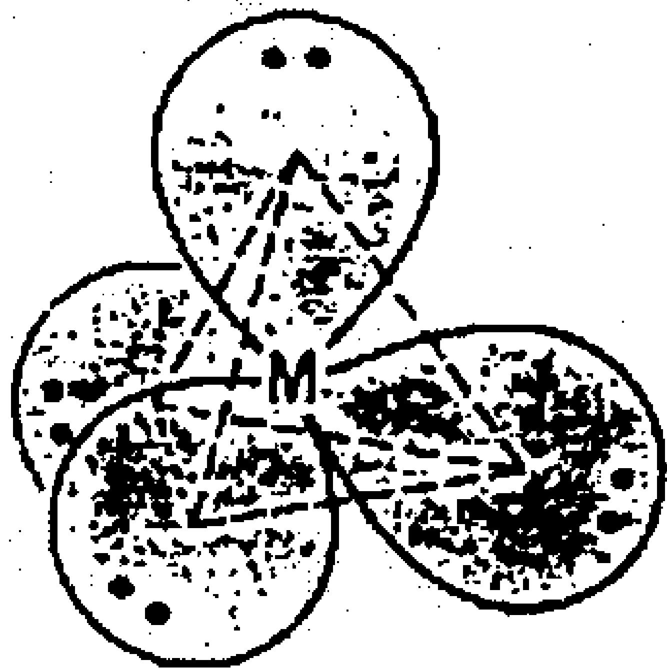


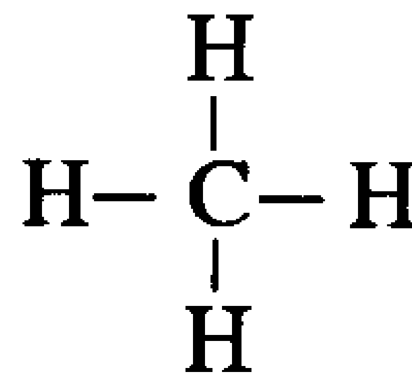


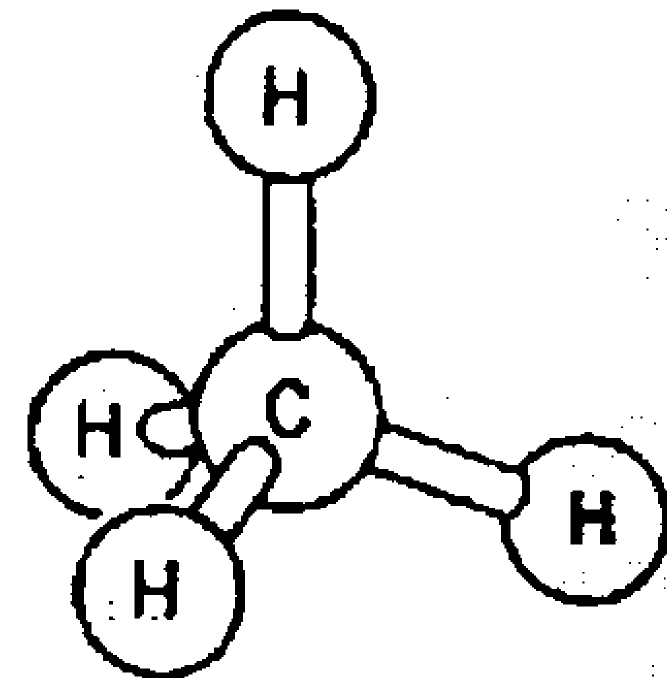
3-4- غاز الميتان CH_4 : (أربعة أزواج من الإلكترونات حول الذرة المركزية)

عدد الإلكترونات الخارجية $= (4\times1) + 4 = 8\ \bar{e}$

وتكون الذرة المركزية (C) محاطة بأربعة روابط أو أربعة أزواج من الإلكترونات ، ونظراً لتنافر إلكترونات هذه الروابط ، فإن الشكل الهندسي







الذي يسمح بأكبر بعد بين هذه الروابط هو شكل رباعي السطوح ، تكـون الـذرة المركزية في مركز الشكل الرباعي والذرات المحيطة بالذرة المركزية تقـع عنـد رؤوس هذا الشكل وهذا المثال ينطبق على المركبات :

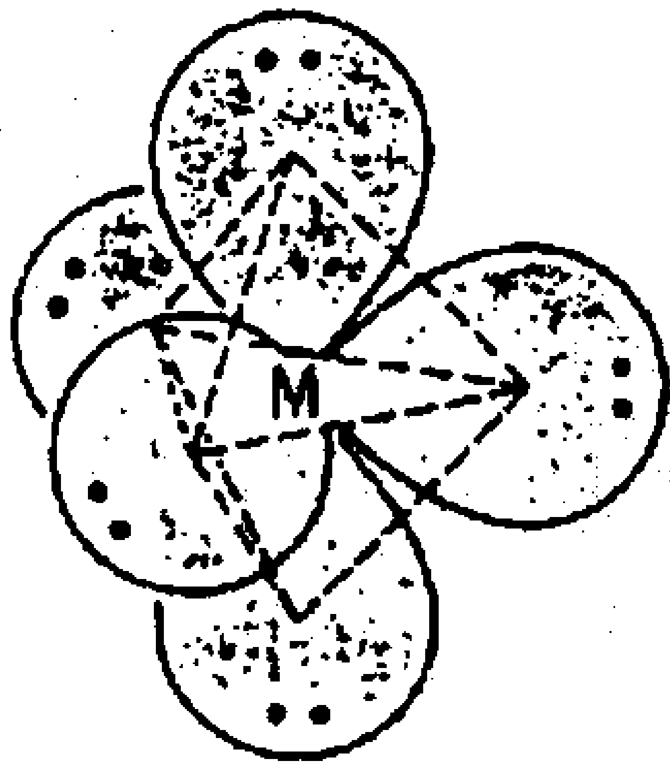

$SeCl_4$, $SiCl_4$, CCl_4 , PH^+_4

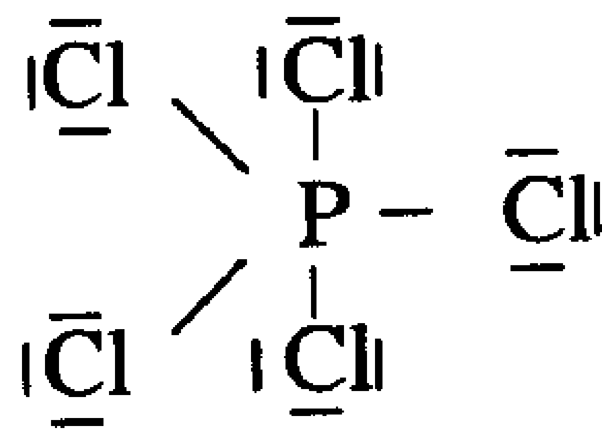
والزاوية بينهما هي زاوية الشكل رباعي السطوح وهي $109.5°$

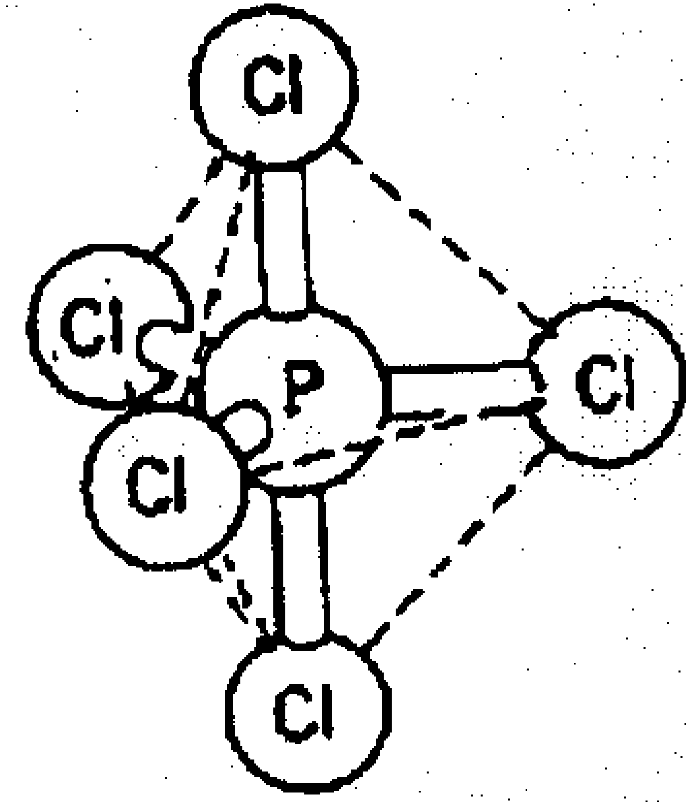
4-4-خامس كلوريد الفوسفورPCl_5:(خمسة أزواج من الإلكترونات حول الذرة المركزية)

عدد الإلكترونات الخارجية = $(7×5) + 5 = 40\,\bar{e}$

تكون الذرة المركزية P محاطة بخمسة أزواج من الإلكترونات والشكل الهندسي الذي يسمح بأكبر بعد أو الـذي يكـون فيه التنافر في حـده الأدنى هو ثنائي هرم (مثلثي) .



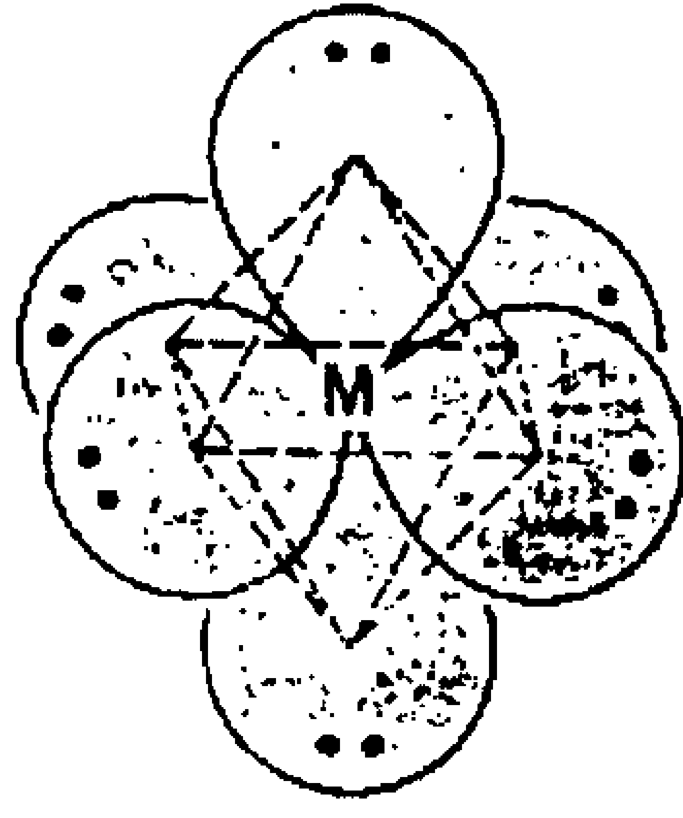


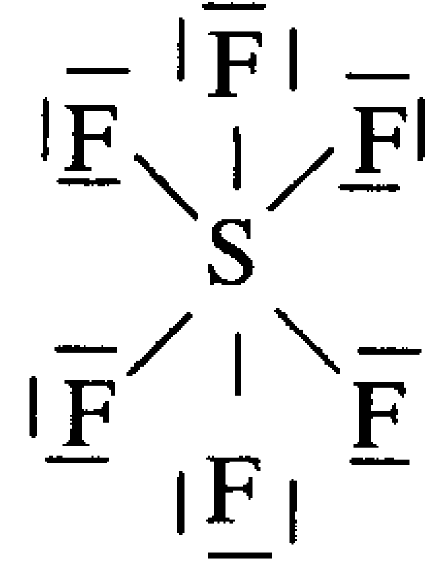


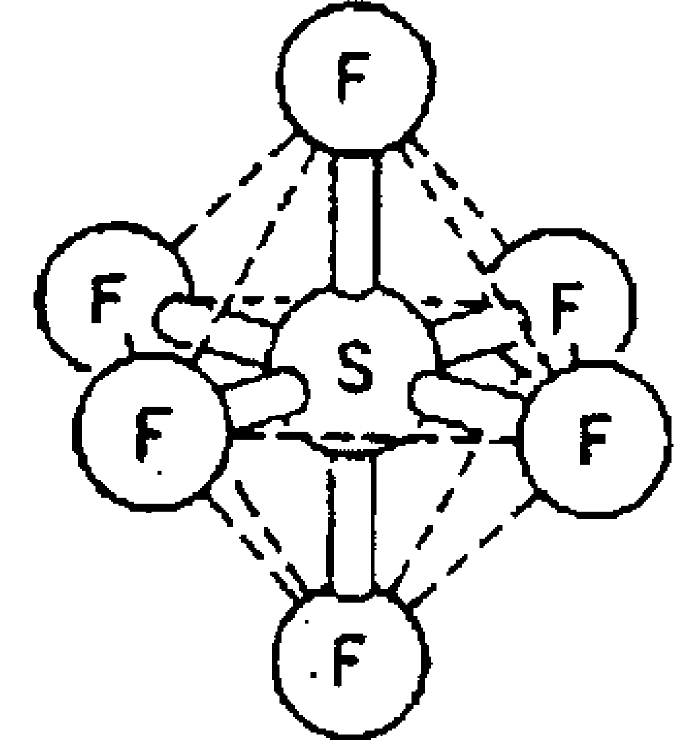
5-4- سداسي فلور الكبريت SF_6 : (ستة أزواج من الإلكترونات حول الذرة المركزية).

عدد الإلكترونات الخارجية = $(6×7) + 6 = 48\bar{e}$

يكون لمركب سداسي فلوريد (أوفلـور) الكبريت شكـل ثمـاني السطـــوح أو ثنائي هرم (رباعي السطوح) وعموماً فإن الزاوية بين الروابط تتحـدد بعـدد الإلكترونات المحيطة بالذرة المركزية سواء كانت تشارك في روابط أم لا ، بينمـا يتحدد الشكل الهندسي بعدد الذرات المحيطة بالذرة المركزية .

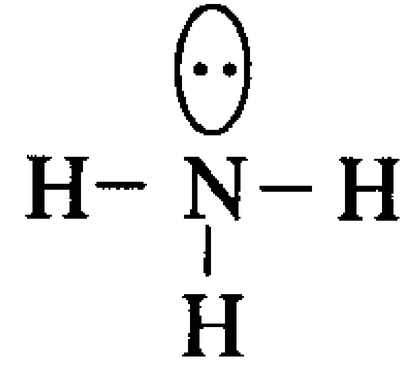




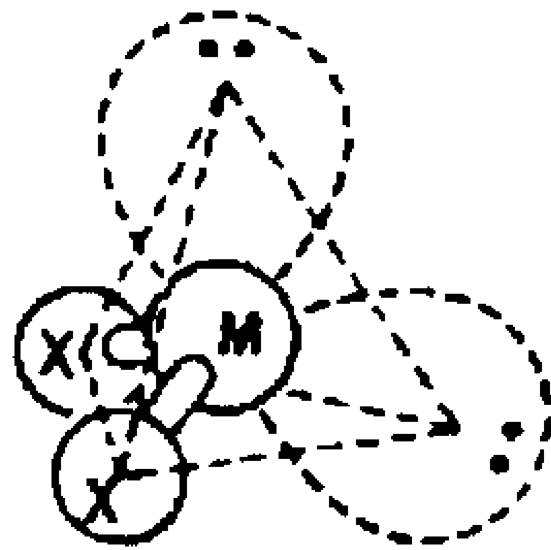


6-4- الشكل الهندسي عندما توجد إلكترونات غير مشاركة في الروابط :

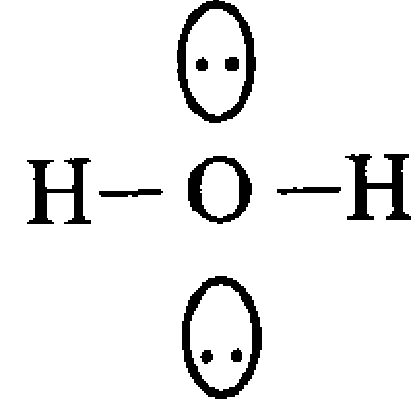
آ) الحالة التي تكون فيها الذرة المركزية محاطة بأربعة أزواج من الإلكترونات : زوج واحد منها لايشارك في الرابطة ، ومثال ذلك الأمونيا ، إن الشكل الهندسي الذي يسمح بأكبر بعد بين أزواج الإلكترونات الأربعة هو شكل رباعي السطوح ، وحيث إن أحد هذه الأزواج (Lone Pair) لايشارك في رابطة ولابد له أن يشكل حجما حول الذرة المركزية أكبر من الرابطة فهو لذلك يدفع الروابط إلى الداخل فتقل الزاوية بينهما عن $109.5°$ وقد وجد أنها تساوي $107°$ ويسمى الشكل الهندسي هرمي Pyramidal .



ب) الحالة التي تكون فيها الذرة المركزية محاطة بأربعة أزواج من الإلكترونات (إثنان منهما لا يشاركان في روابط) . ومثالها الماء H - $\bar{O}$ - H كان من المفترض أن يكون الشكل الهندسي للماء رباعي سطوح ، وحيث إنه يوجد



زوجان من الإلكترونات لايشاركان في الروابط ، فإنهما يدفعان الروابط إلى الداخل فتقل الزاوية بين الروابط من 109.5 إلى 104 ، ويسمى الشكل الهندسي في هذه الحالة غير خطي أو منحنيا (Bent) .



5 – الرنين : (Resonance)

في معظم الحالات التي ذكرناها استطعنا أن نرسم بنية لويس واحدة لكل مركب باتباع قواعد لويس . توجد حالات عدة نستطيع أن نرسم للمركب فيها أكثر من بنية واحدة وذلك باتباع نفس القواعد التي استندنا إليها عند رسم (أو بناء) بنية لويس للمركب . وتكون البنية الحقيقية للمركب إحدى هذه البنى (الثنائية أو الثلاثية أو كلها مجتمعة) وبالتساوي وتكون في حالة رنين (Resonance) ومثال ذلك :

1- غاز ثنائي أكسيد الكبريت : SO_2

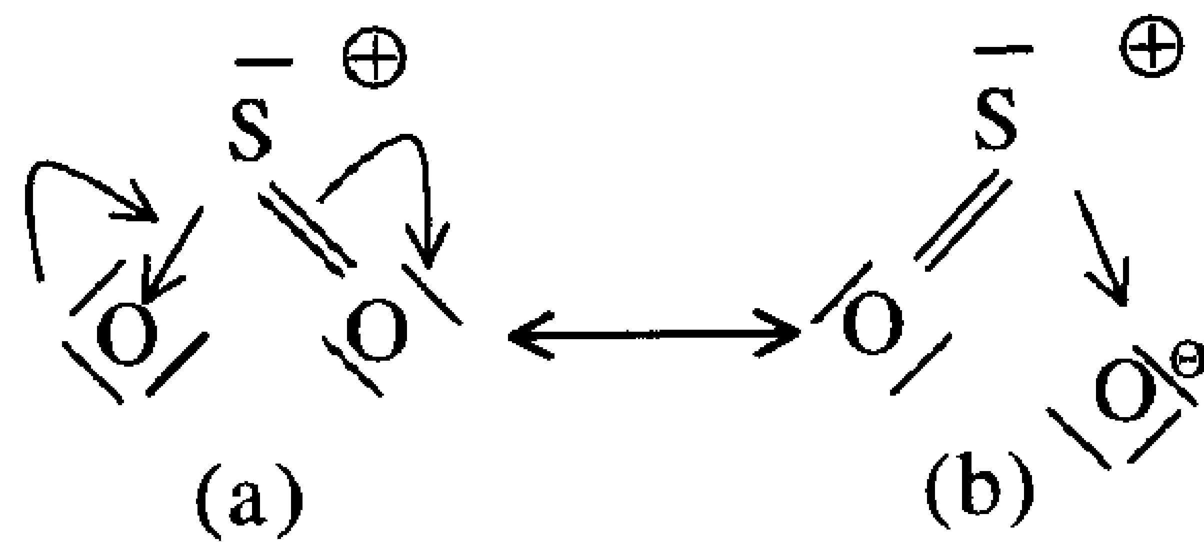
إن مجموع الإلكترونات في الطبقة الخارجية لمركب SO_2 هي كما يلي :

6 إلكترون في المدار الأخير لعنصر الكبريت $1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^4$

6 إلكترون في المدار الأخير لعنصر الأكسجين $1S^2\ 2S^2\ 2P^4$

عدد إلكترونات التكافؤ (VE) $VE = 6 + 6\times 2 = 18\ \bar{e}$

ومن ثم يكون عدد الروابط $\frac{18}{2} = 9$ روابط .

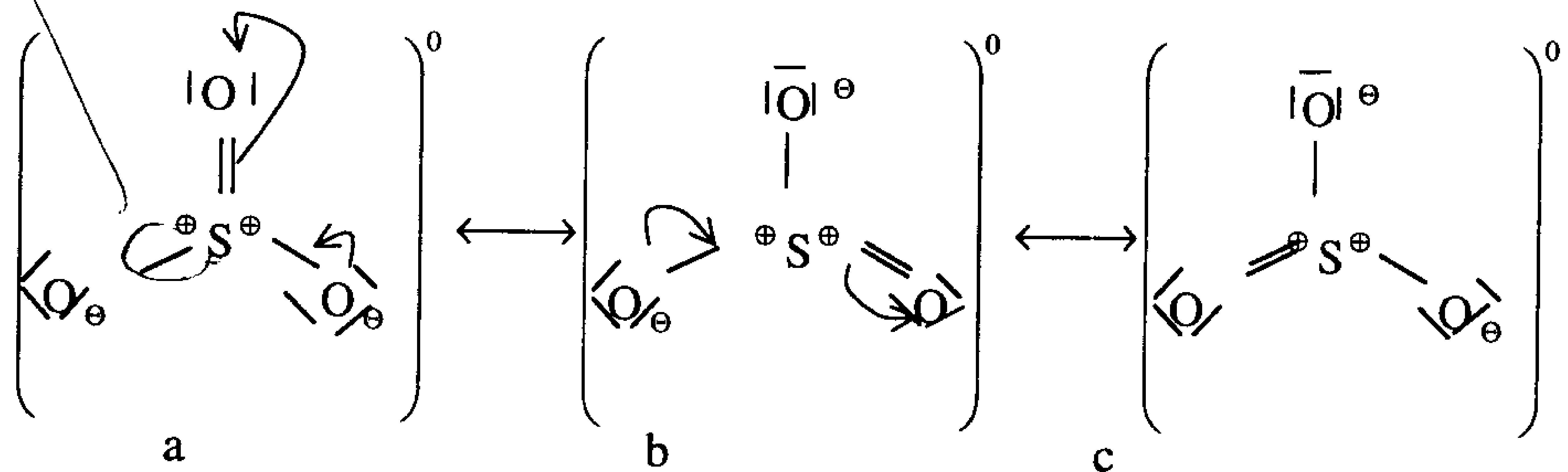


وبوضع الشحنات فوق الجزيء ، آخذين في الحسبان إمكانية إزاحة إلكترون من اليسار إلى اليمين . ومن ثم فإن بنية لويس الحقيقية لمركب SO_2 هي رنين (Resonance) من البنيتين a و b .

2- ثالث أكسيد الكبريت : SO_3

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = 6 + (3\times 6) = 24\ \bar{e}$

عدد الروابط في هذا الجزيء $\frac{24}{2} = 12$ رابطة .

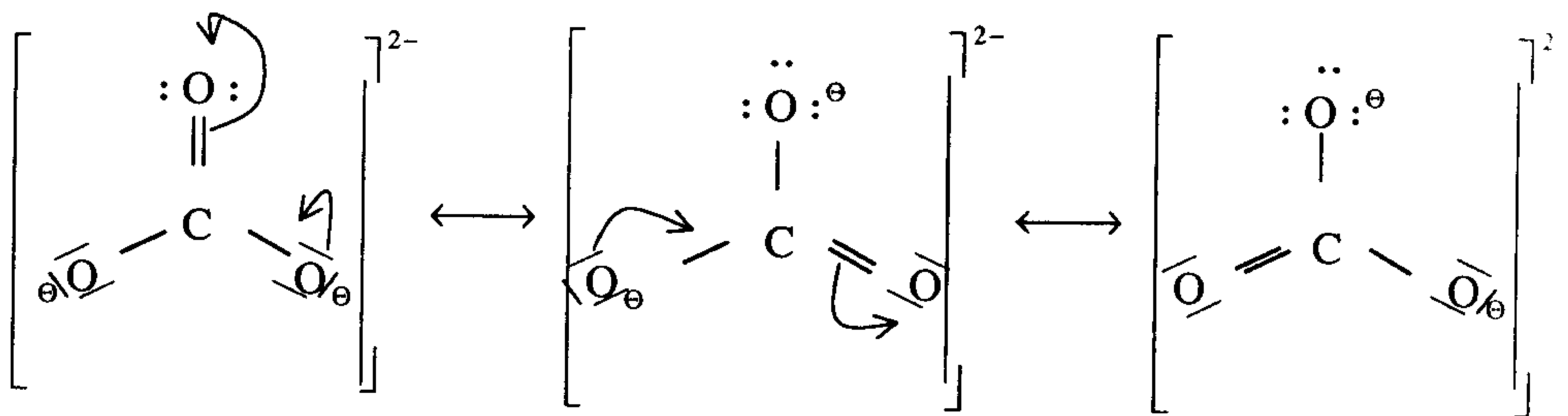


ومن ثم فإن بنية لويس الحقيقية لــمركب SO_3 هي رنين بين البنيات a , b , c .

3- أيون الكربونات : CO_3^{--}

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = 4 + (6\times 3) + 2 = 24\ \bar{e}$

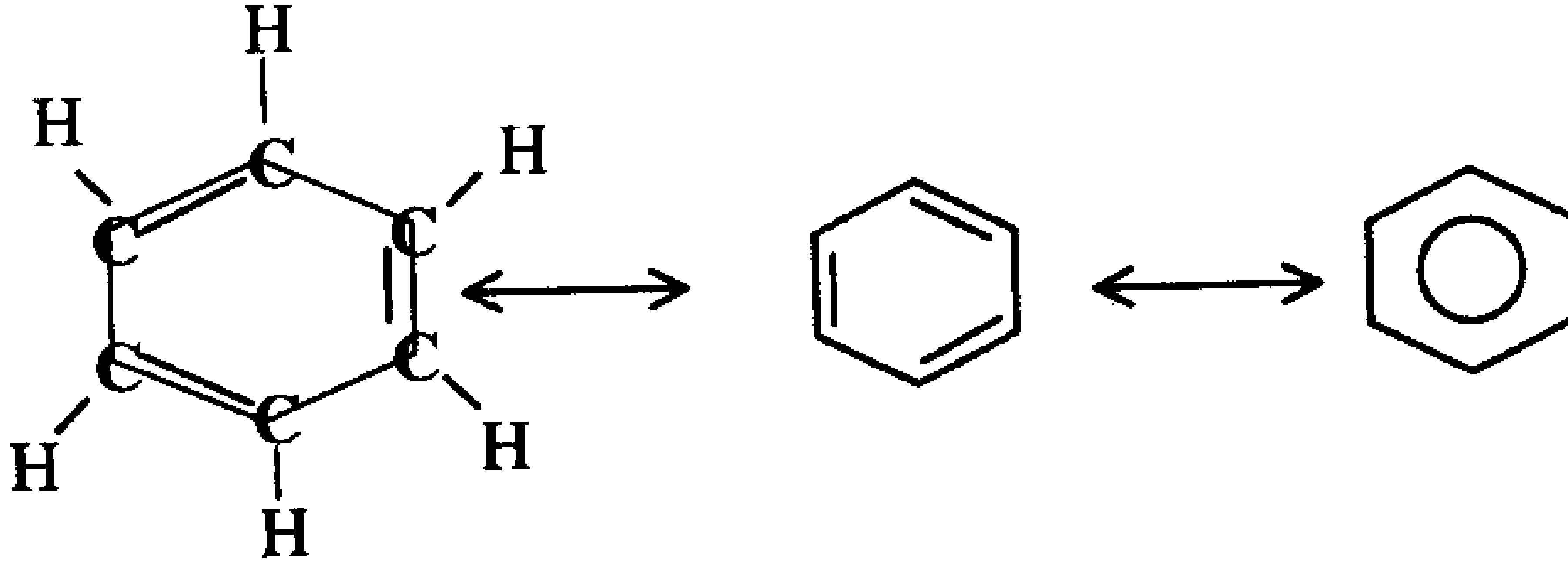
عدد الروابط $\frac{24}{2} = 12$ رابطة .



4- البنزين : C_6H_6

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = 1\times 6 + (4 \times 6) = 30\ \bar{e}$

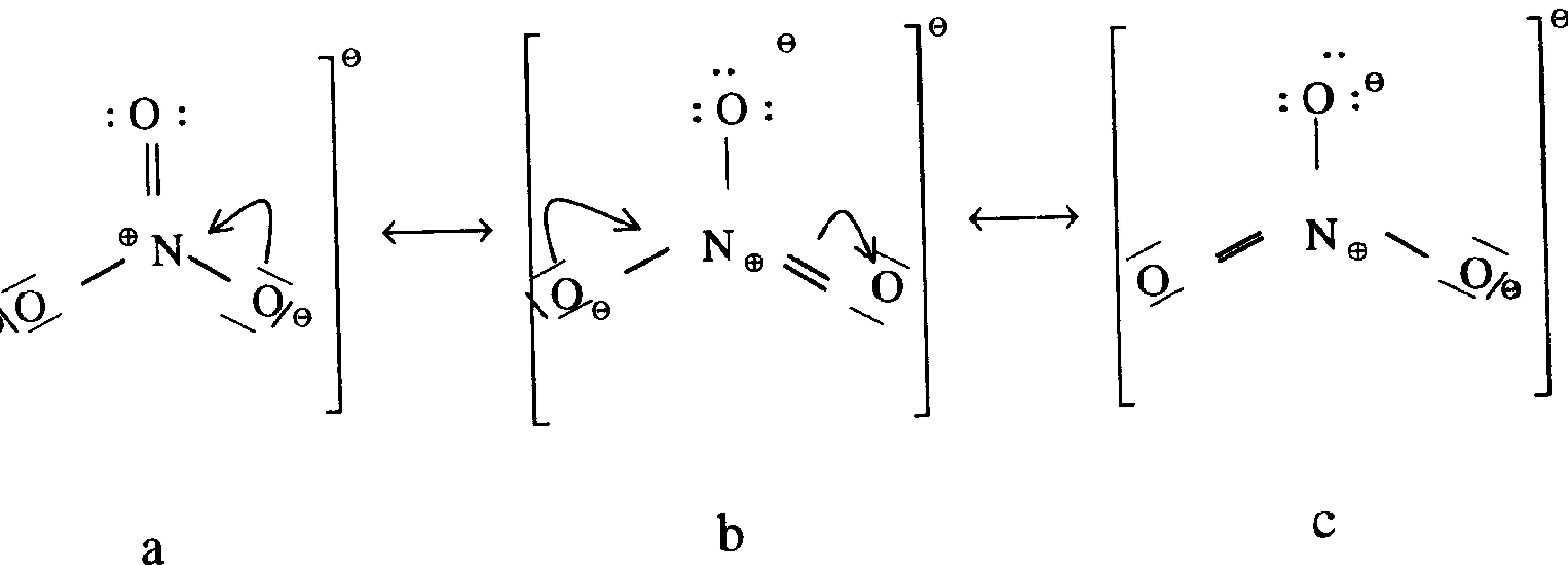
عدد الروابط في هذا الجزيء $\frac{30}{2} = 15$ رابطة .



5-أيون النيترات $(NO_3)^-$

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = 5 + (6 \times 3) + 1 = 24\ \bar{e}$

عدد الروابط في هذا الجزيء $\frac{24}{2} = 12$ رابطة .



وبذلك تكون بنية لويس الحقيقية لأيون النيثرات $(NO_3)^-$ هو رنين أو صدى أو أرجح للبنيات الثلاث c , b , a .

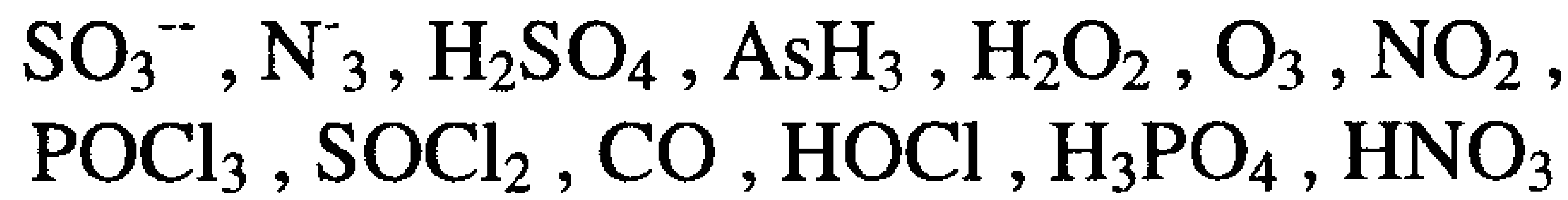
مسائل محلولة في بنية المركب الكيميائي

1 – ارسم بنية لويس للمركبات التالية موضحا :

آ – أنواع الروابط   ب – الشكل الهندسي .

جـ – تحديد الشحنة على الأيون . د – تحديد الزاوية بين الروابط .

هـ – الرنين إن وجد .



SO_3^{--} , N_3^- , H_2SO_4 , AsH_3 , H_2O_2 , O_3 , NO_2 ,
$POCl_3$, $SOCl_2$, CO , $HOCl$, H_3PO_4 , HNO_3

الحـــــل :

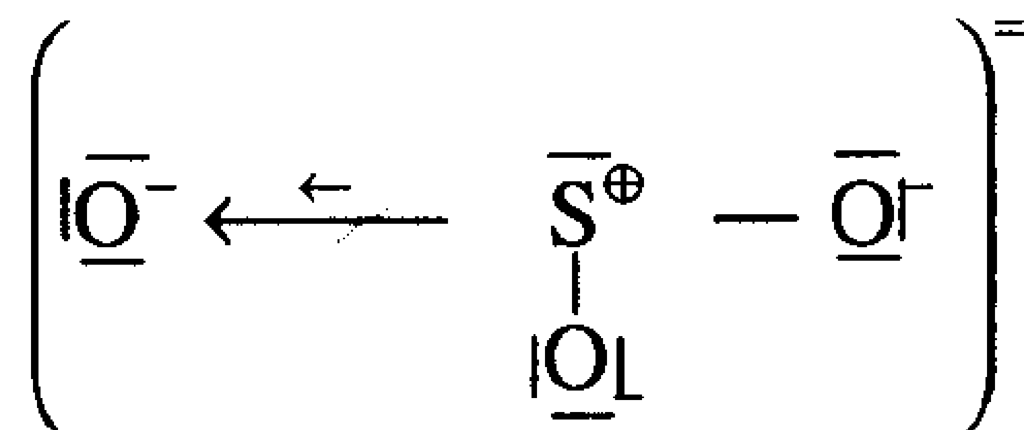
1 – أيون : SO_3^{--}

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = (6 \times 1) + (6 \times 3) + 2 = 26\ \bar{e}$

عدد الروابط في هذا الجزيء $\frac{26}{2} = 13$ رابطة .

رابطتان تساهميتان

رابطة تناسقية واحدة



هرمي مثله مثل(NH_3) Pyramidal ، الزاوية $< 120°$ ، لايوجد رنين .

-2 أيون : N_3^- (Azoic ion)

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = (5 \times 3) + 1 = 16\ \bar{e}$

عدد الروابط في هذا الجزيء $\frac{16}{2} = 8$ رابطة .



a   b   c

ثلاثة روابط تساهمية ورابطة واحدة تناسقية، الشكل الهندسي خطي والزاوية 180°

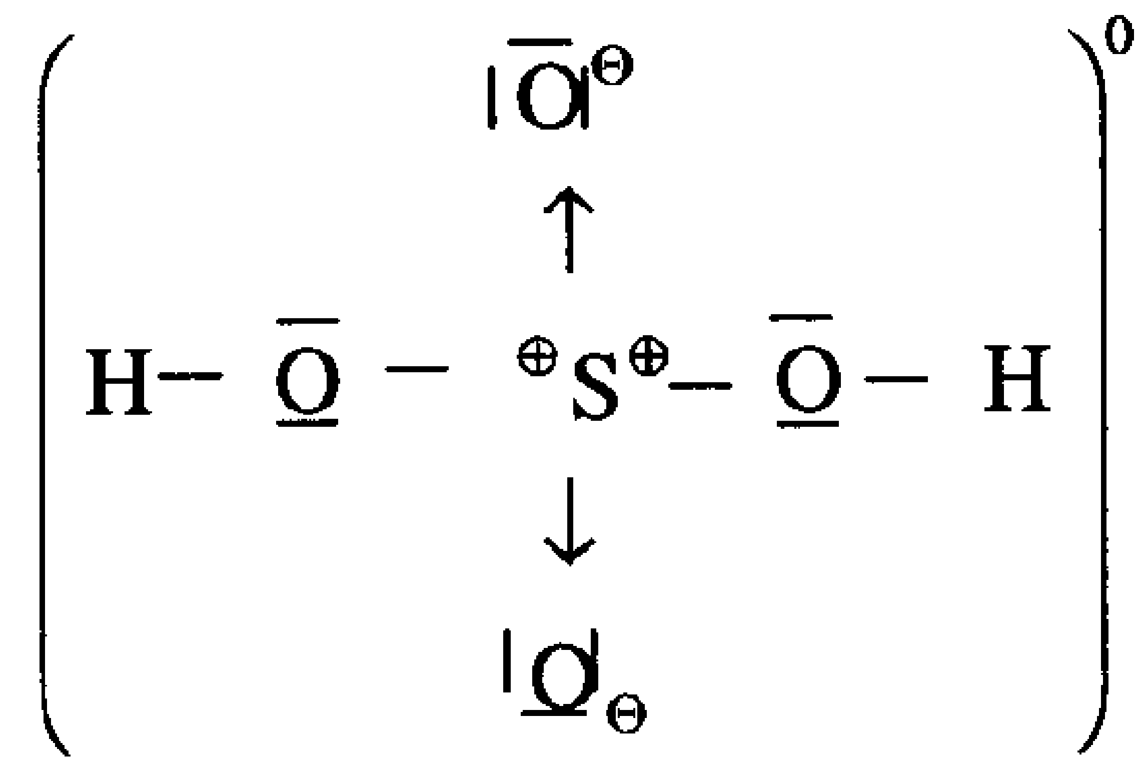
3- حمض الكبريتيك : Sulphuric Acid H_2SO_4

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = (1\times 2) + (6 \times 1) + (6 \times 4) = 32\ \bar{e}$

عدد الروابط في هذا الجزيء $\frac{32}{2} = 16$ رابطة .

رابطتان تساهميتان ورابطتان تناسقيتان .

الشكل الهندسي رباعي السطوح والزاوية $109.5°$

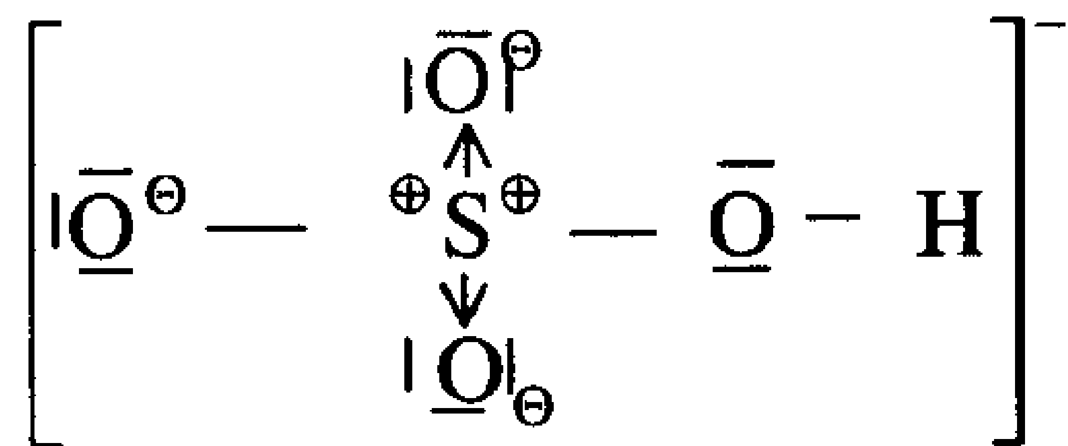


وعندما يتأين حمض الكبريتيك لتكوين

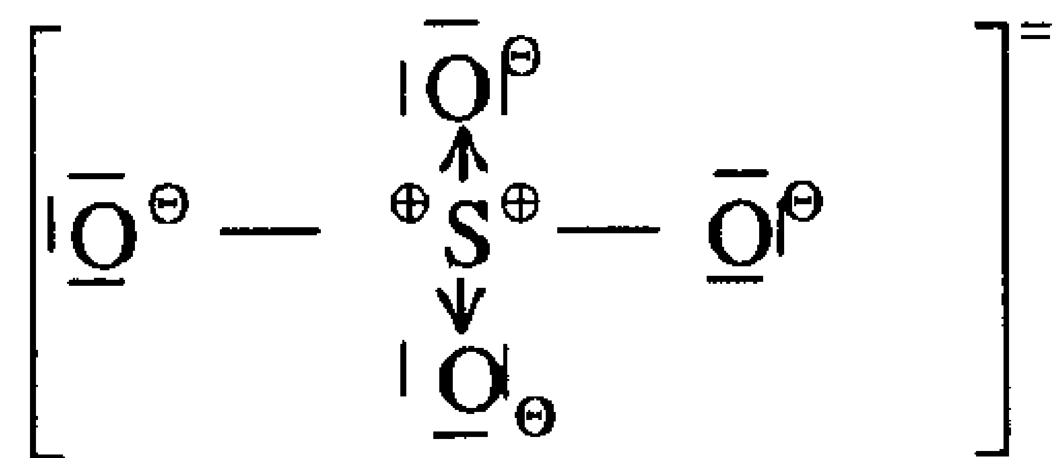


$$H_2SO_4^- = HSO_4^- + H^+$$

تكون بنية لويس لأيون $(HSO_4)^-$ كالآتي :



له نفس الشكل الهندسي والزاوية بين الروابط .وعندما يتأين تأينا تاما تكون بنية لويس لأيون الكبريتات $SO_4^=$ كالآتي :



4- الارسين: AsH_3 (Arsin)

عدد إلكترونات التكافؤ ē $VE = (5 \times 1) + (1 \times 3) = 8$

عدد الروابط $\frac{8}{2} = 4$ رابطة . ثلاثة روابط تساهمية .

$$H - \overset{\bullet\bullet}{\underset{H}{\underset{|}{\overset{|}{As}}}} - H$$

مثله مثل الأمونيا والشكل الهندسي هرمي مثلثي الشكل والزاوية °107 . وتماثل هذه البنية بنية كل من : PH_3 , NF_3 , NCl_3 , PCl_3

5- الماء الأكسجيني : H_2O_2 فوق أكسيد الهيدروجين

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = (1 \times 2) + (6 \times 2) = 14$ ē

عدد الروابط $\frac{14}{2} = 7$ رابطة، الروابط كلها تساهمية ، $H - \underline{\overline{O}} - \underline{\overline{O}} - H$

الشكل الهندسي منحني يماثل بنية الماء وله نفس الزوايا .

6- الأوزون : O_3

عدد إلكترونات التكافؤ ē $VE = 6 \times 3 = 18$

عدد الروابط $\frac{18}{2} = 9$ رابطة .

رابطتان تساهميتان رابطة واحدة تناسقية الشكل الهندسي منحني .

$\left(\, {}^{\ominus}O \;\; \overline{O}^{+} \;\; O \, \right)^0 \longleftrightarrow \left(\, O \;\; \overline{O}^{+} \;\; O^{\ominus} \, \right)^0$

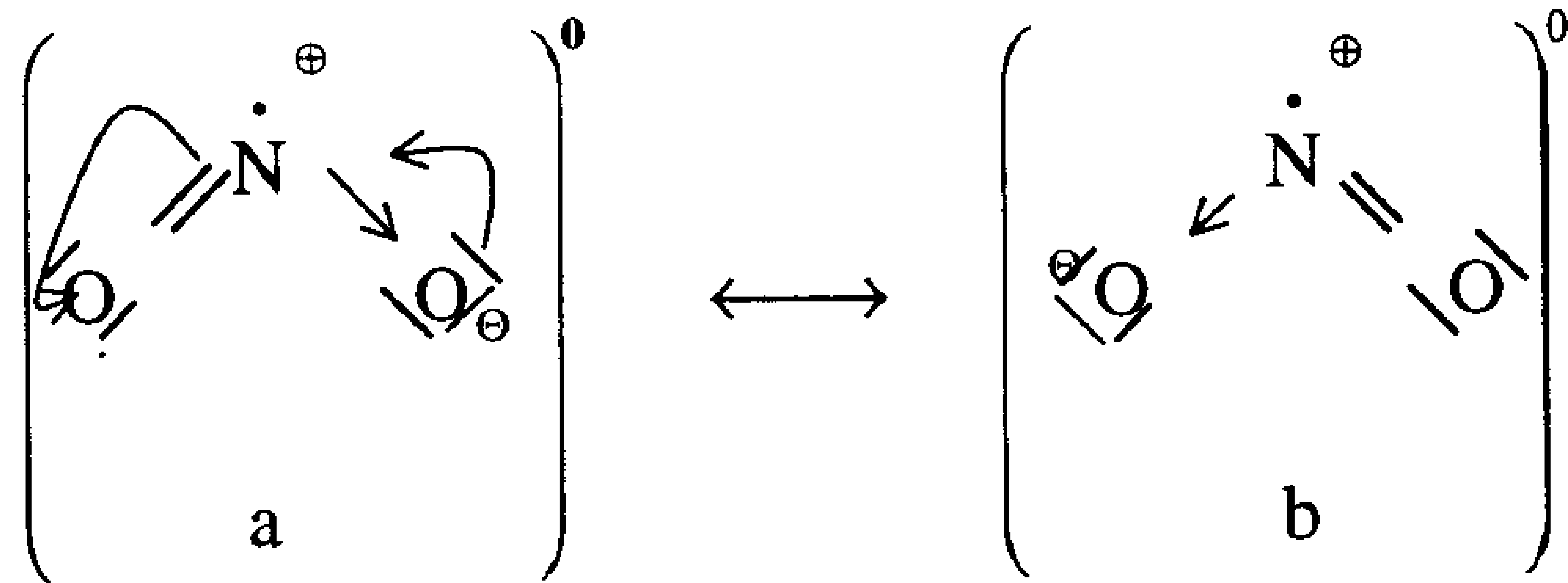
a b

وهو يشبه SO_2 من حيث البنية والرنين والشكل الهندسي وأنواع الروابط الداخلة في بنية الجزيء وأيضا الزاوية بينهما .

7- ثنائي أكسيد النيتروجين : NO_2

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = 5 + 1 + 6 \times 2 = 17\ \bar{e}$

عدد الروابط $\frac{17}{2} = 8$ رابطة وإلكترون منفرد .

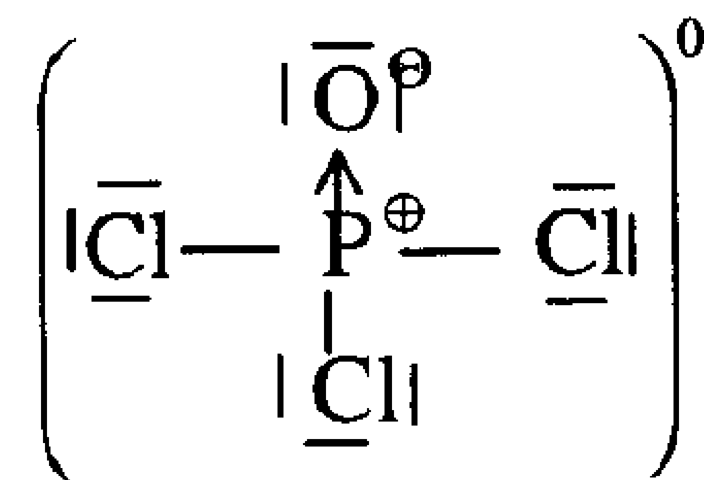


الروابط كلها تساهمية والشكل الهندسي منحني ، وهي إحدى شواذ قاعدة لويـــس ، حيث الذرة المركزية محاطة بسبعة إلكترونات بدلا من ثمانية إلكترونات .

8- ثلاثي كلورايد أوكسي الفسفور: $POCl_3$

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = 5 \times 1 + 6 \times 1 + 7 \times 3 = 32\ \bar{e}$

عدد الروابط $\frac{32}{2} = 16$ رابطة

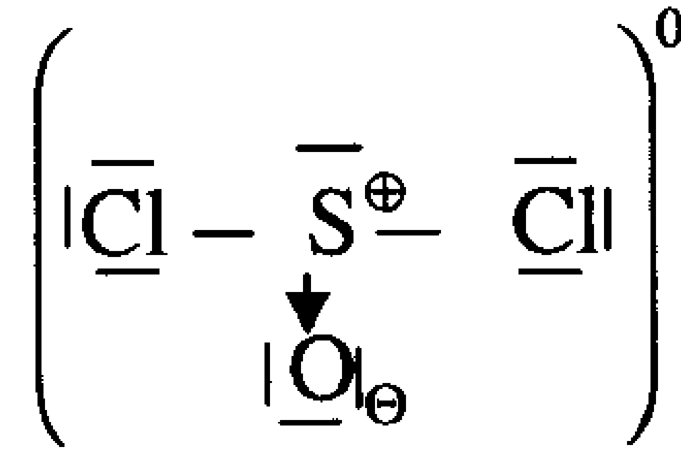


ثلاثة روابط تساهمية ،رابطة واحدة تناسقية ،الشكل الهندسي رباعي السطوح .

9- ثنائي كلورايد أوكسي الكبريت : $SOCl_2$

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = (6 \times 1) + (6 \times 1) + (7 \times 2) = 26\ \bar{e}$

عدد الروابط $\frac{26}{2} = 13$ رابطة .



رابطتان تساهميتان ، رابطة تناسقية والشكل الهندسي مثلثي هرمي مثله مثل (NH_3).

10- أول أكسيد الكربون : CO

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = (4 \times 1) + (6 \times 1) = 10\ \bar{e}$

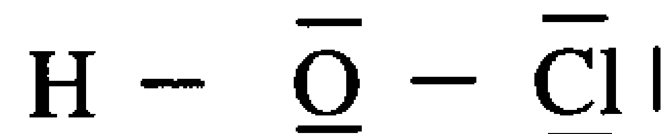
عدد الروابط $\frac{10}{2} = 5$ رابطة ، رابطتان تساهميتان ، رابطة تناسقية ، الشكل الهندسي خطي .



11- حمض هيبو كلوريت : HOCl

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = (1 \times 1) + (6 \times 1) + (7 \times 1) = 14\ \bar{e}$

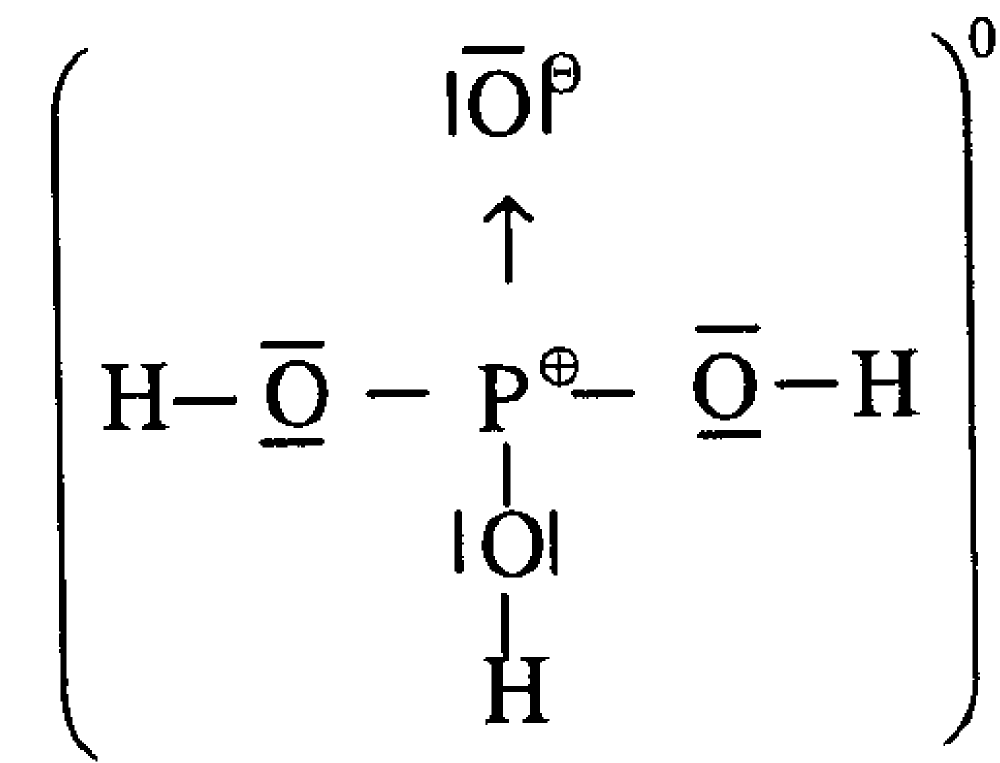
عدد الروابط $\frac{14}{2} = 7$ رابطة ، رابطتان تساهميتان والشكل الهندسي منحني .



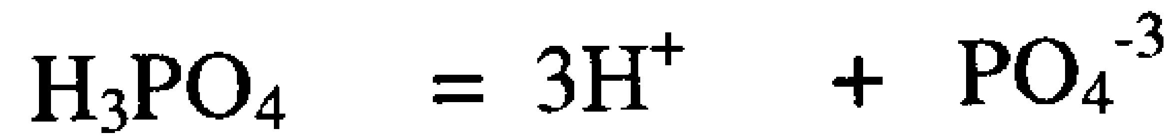
12- حامض الفسفوريك : H_3PO_4 Phosphoric Acid

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = (1 \times 3) + (5 \times 1) + (6 \times 4) = 32\ \bar{e}$

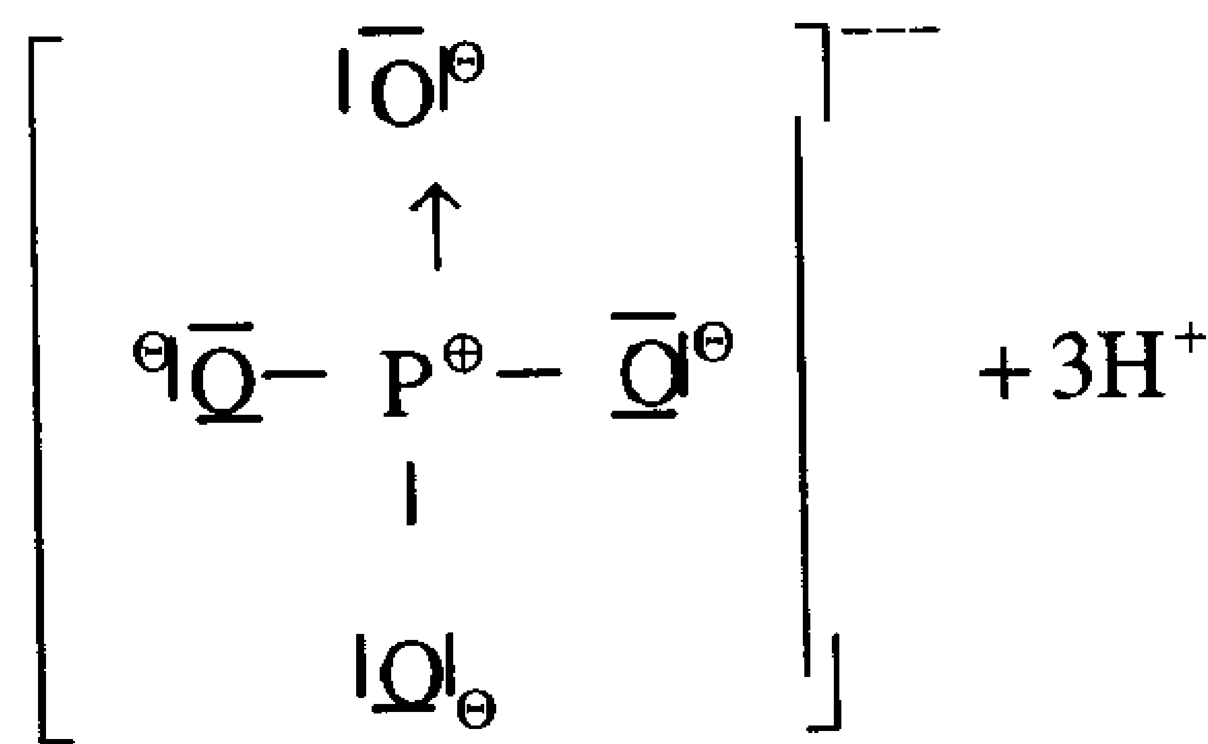
عدد الروابط $\frac{32}{2} = 16$ رابطة ، ثلاثة روابط تساهمية ، رابطة واحدة تناسقية، والشكل الهندسي رباعي السطوح .



ويتأين هذا الحمض وفق ما يلي :



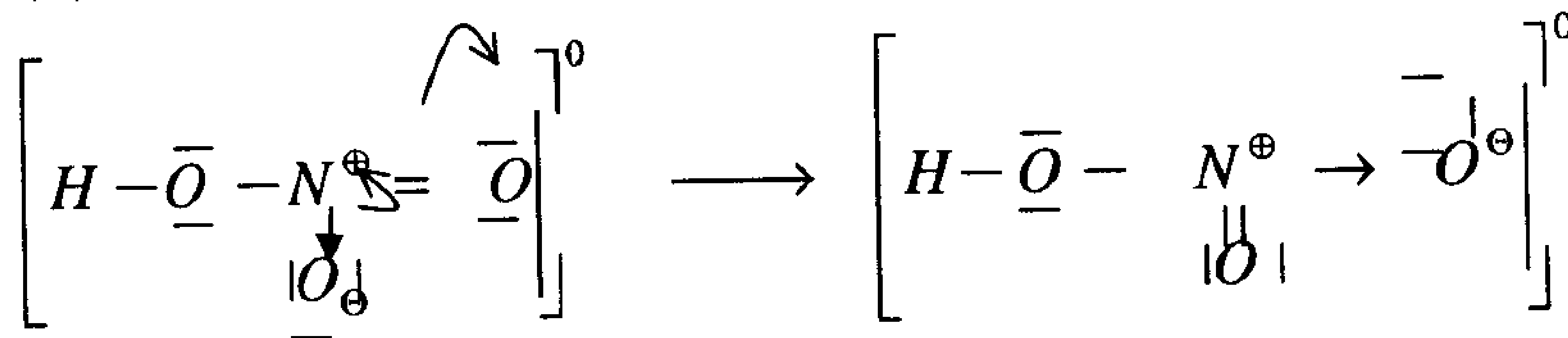
$$H_3PO_4 \quad = \quad 3H^{+} \quad + \quad PO_4^{-3}$$



13- حامض النيتريك : HNO_3

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = (1 \times 1) + (5 \times 1) + (6 \times 3) = 24\bar{e}$

عدد الروابط $\frac{24}{2} = 12$ رابطة .



ثلاثة روابط تساهمية ، رابطة واحدة تناسقية ، والشكل الهندسي مثلـــث متســاوي الأضلاع ، والزاوية $120°$ وله رنين a، b.

مسائل غير محلولة في بنية المركب الكيميائي

– ارسم بنية لويس واكتب الصيغ الرنينية إن وجدت ، ثم حـــدد الشكل الهندسي والزوايا بين الروابط للمركبات والأيونات التالية :

HNO_2	حمض النيتروز	Nitrous acid
$HClO_3$	حمض الكلوريك	Chloric acid
$HClO_2$	حمض الكلوروز	Chlorous acid
$HClO$	حمض الهيبوكلوروز	Hypochlorous acid
$HClO_4$	حمض البيركلوريك	Perchloric scid
H_2S	كبريتيد الهيدروجين	Hydrogen sulphide
N_2O_4	رابع أكسيد ثنائي النيتروجين	Nitrogen (IV) oxide
N_2O_2	خماسي أكسيد ثنائي النيتروجين	Nitrogen (V) oxide
$SnCl_2$	ثنائي كلور القصدير	Stanous chloride
SO_3^{--}	أيون ثالث أكسيد الكبريت	Sulpite ion
NCl_3	ثلاثي كلورايد النيتروجين	Nitrogen trichla ride
$ONCl$	أوكسي كلورايد النيتروجين	Nitrogen axy chloride
PF_3	ثلاثي فلورايد الفسفور	Phosphorus tri fluoride
SF_2	ثنائي فلورايد الكبريت	Sulphur di fluoride
ClO^-	أيون الهيبوكلورايت	Hypochlorite ion

الباب السادس

تفاعــلات الأكســدة والاخـــتزال

(Reduction & Oxidation Reaction)
(Redox)

مقدمة

تعرف عملية الأكسدة بأنها التفاعل الكيميائي الذي يزداد فيه رقم التأكسد جبرياً لعنصر (ذرة أو أيون) وذلك نتيجة فقد إلكترونات ، وعملية الاختزال بأنها التفاعل الكيميائي الذي ينقص فيه رقم التأكسد جبرياً لعنصر (ذرة أو أيون) وذلك نتيجة اكتساب إلكترونات وحيث إن الإلكترونات لا يمكن خلقها أو إفناؤها فإن عدد الإلكترونات المفقودة في عملية الأكسدة لابد وأن تكتسب وتتساوى في عملية الاختزال.وعليه فتفاعلا الأكسدة والاختزال متلازمان .

رقم التأكسد (The Oxidation Number)

يمكن تعريفه بأنه تعبير عن القيمة العددية للإلكترونات لذرة (في جزئ أو أيون) في حالة انتقال هذه الإلكترونات إليها أو بعيداً عن هذه الذرة.

فعندما تنتقل إلكترونات التكافؤ أو تنزاح بعيدا عن ذرة في تفاعل كيميائي فإن هذه الذرة تعطى أو تأخذ رقم تأكسد موجباً (عملية أكسدة) والعكس صحيح ، فعندما تكتسب الإلكترونات أو تنزاح ناحية ذرة في تفاعل كيميائي فإن هذه الذرة تعطي أو تأخذ رقم تأكسد سالباً وعليه فإن رقم التأكسد هو الشحنة الظاهرية (موجبة أو سالبة) لذرة (في جزئ متعادل أو أيون) عندما تفقد أو تكتسب إلكترونات وذلك وفقاً للقواعد الآتية:

1-كل ذرات العناصر تعطى قيمة صفر.مثلاً$(H_2, O_2, Cl_2, Fe, Zn, Na, Pb, Ca)$

2-مجموع أرقام التأكسد للذرات في أي مركب متعادل يساوي صفراً.

3-رقم التأكسد لأيون أحادي الذرة هو نفسه الشحنة التي يحملها الأيون فمثلاً عناصر المجموعة (IA) (Li, Na, K, Rb and Cs) في مركباتها رقم تأكسدها (+1) ،. وعناصر المجموعة (IIA) (Be, Mg, Ca, Sr and Ba) في مركباتها رقم تأكسدها (+2).

4-مجموع أرقام التأكسد للذرات في أيون عديد الذرات يساوي الشحنة التي يحملها هذا الأيون فمثلاً $(NO_3)^-$ رقم تأكسده (-1) & $(CO_3)^{-2}$ رقم تأكسده (-2) .

5- رقم التأكسد لأيون الفلور (F) (وهو العنصر الأكثر سالبيه) يساوي (-1) في كل مركبات الفلور.

6-المركبات أو الأيونات التي تحتوي على الأكسجين (O) فإن رقم التأكسد لذرة الأكسجين يساوي (-2) ما عدا الحالات الآتية:

i. البيروكسيدات فإن الأكسجين يُعْطي رقم تأكسد (-1) مثل (H_2O_2).

ii. لمركب (OF_2) فإن رقم التأكسد للأكسجين (+2)

7-رقم التأكسد للهيدروجين (H) هو (+1) في كل مركباته ما عدا الهيدريدات مثلاً هيدريد الكالسيوم CaH_2 و هيدريد الصوديوم NaH فإن رقم التأكسد لذرة الهيدروجين في هذه الحالة (-1).

أنواع تفاعلات الأكسدة والاختزال

Types of Oxidation Reduction Reactions

يمكن تقسيم تفاعلات الأكسدة والاختزال كالآتي:

1. تفاعلات الاتحاد المباشر Combination Reactions

تعرف تفاعلات الاتحاد المباشر بأنها التفاعلات التي يتحد بها عنصران أو مركبان اتحاداً مباشراً ليعطيا مركباً آخر ويمكن تقسيمها إلى الآتي:

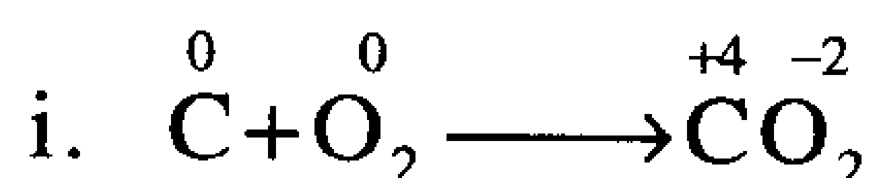
(a) اتحاد عنصرين

وهو على الصورة

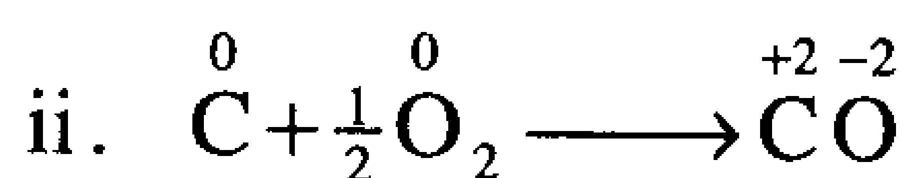


$$A + B \longrightarrow AB$$

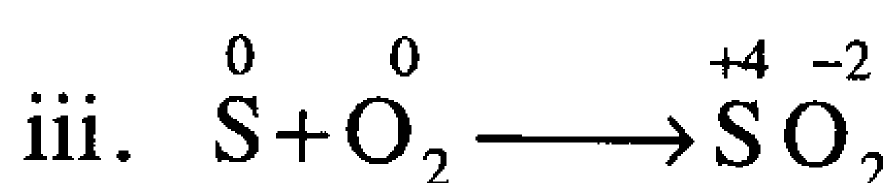
- يتحد الكربون مع الأكسجين لتكوين غاز ثاني أكسيد الكربون أوغاز أول أكسيد الكربون واتحاد الأكسجين مع الكبريت لتكوين ثاني أكسيد الكبريت واتحاد الماغنسيوم مع الأكسجين لتكوين أكسيد الماغنسيوم



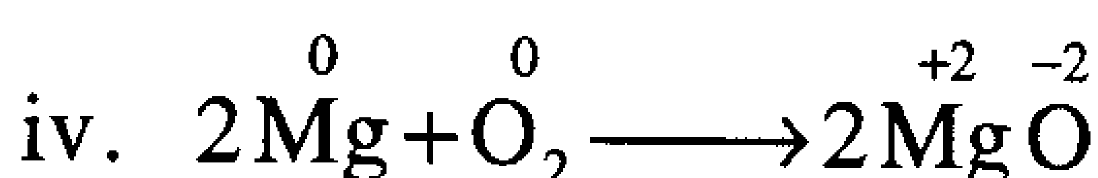
i. $\overset{0}{C}+\overset{0}{O}_2 \longrightarrow \overset{+4}{C}\overset{-2}{O}_2$



ii. $\overset{0}{C}+\frac{1}{2}\overset{0}{O}_2 \longrightarrow \overset{+2}{C}\overset{-2}{O}$



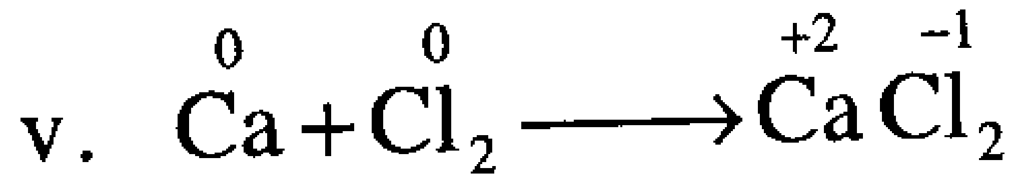
iii. $\overset{0}{S}+\overset{0}{O}_2 \longrightarrow \overset{+4}{S}\overset{-2}{O}_2$



iv. $2\overset{0}{Mg}+\overset{0}{O}_2 \longrightarrow 2\overset{+2}{Mg}\overset{-2}{O}$

في التفاعلات (i ، ii ، iii) ازداد رقم التأكسد لكل من ذرتي الكربون (C) وذرة الكبريت (S) من صفر إلى (+2,+4) و (+4) على التوالي (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الأكسجين (O) في كل منهما من صفر إلى (−2) (اختزال) بينما في التفاعل (iv) زاد رقم التأكسد لذرة الماغنسيوم (Mg) من صفر إلى (+2) (أكسدة) ونقص أيضاً رقم التأكسد لذرة الأكسجين (O) من صفر إلى (−2) (اختزال).

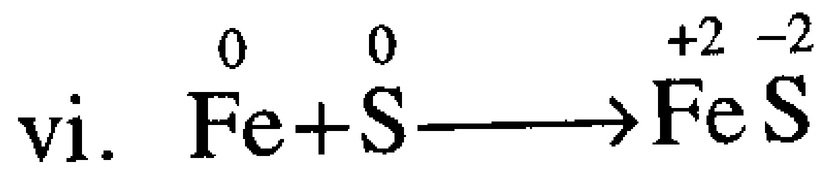
- اتحاد الكالسيوم مع الكلور لتكوين كلوريد الكالسيوم



v. $\overset{0}{Ca} + \overset{0}{Cl_2} \longrightarrow \overset{+2}{Ca}\overset{-1}{Cl_2}$

زاد رقم التأكسد لذرة الكالسيوم (Ca) من صفر إلى $(+2)$ (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الكلور (Cl) من صفر إلى (-1) (اختزال).

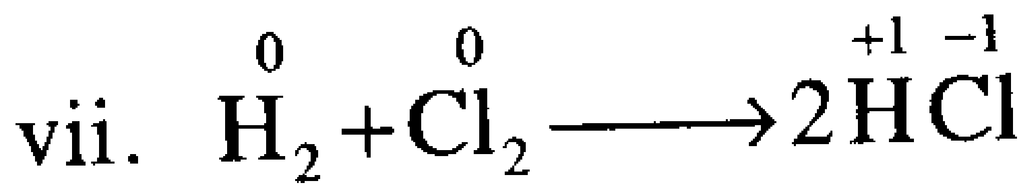
- اتحاد الحديد مع الكبريت لتكوين كبريتيد الحديدوز



vi. $\overset{0}{Fe} + \overset{0}{S} \longrightarrow \overset{+2}{Fe}\overset{-2}{S}$

زاد رقم التأكسد لذرة الحديد (Fe) من صفر إلى $(+2)$ ونقص رقم التأكسد لذرة الكبريت (S) من صفر إلى (-2).

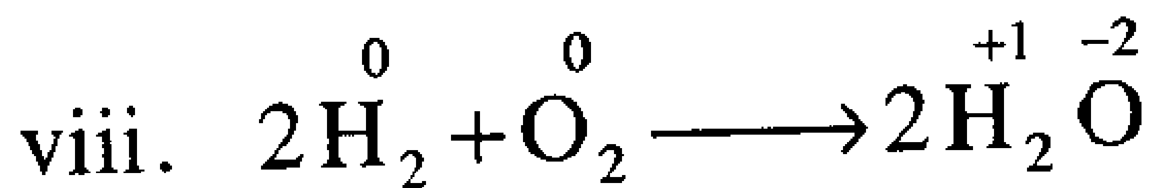
- اتحاد الهيدروجين مع الكلور لتكوين كلوريد الهيدروجين



vii. $\overset{0}{H_2} + \overset{0}{Cl_2} \longrightarrow 2\overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl}$

زاد رقم التأكسد لذرة الهيدروجين (H) من صفر إلى $(+1)$ (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الكلور (Cl) من صفر إلى (-1) (اختزال).

- اتحاد الهيدروجين مع الأكسجين لتكوين الماء



viii. $2\overset{0}{H_2} + \overset{0}{O_2} \longrightarrow 2\overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}$

زاد رقم التأكسد لذرة الهيدروجين (H) من صفر إلى $(+1)$ (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الأكسجين (O) من صفر إلى (-2) (اختزال).

(b) اتحاد مركبين

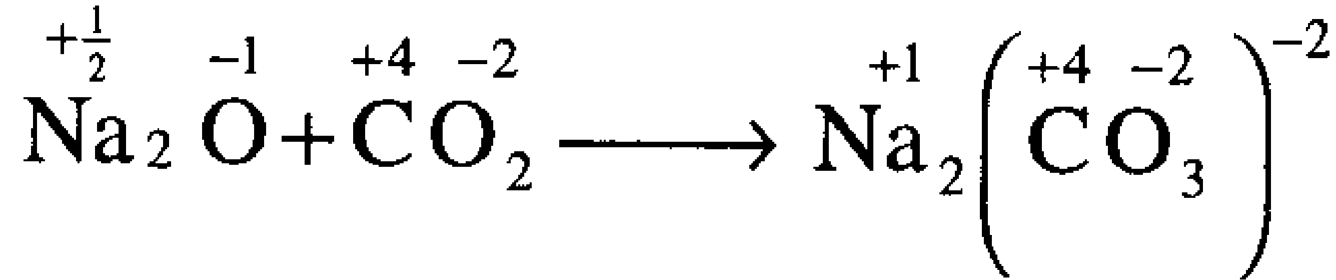
تفاعل مركبين مع بعضهما لتكوين مركب جديد وهو على الصورة



$$AB + CD \longrightarrow ABCD$$

ومثال على ذلك

- اتحاد أكسيد الصوديوم مع ثاني أكسيد الكربون لتكوين كربونات الصوديوم

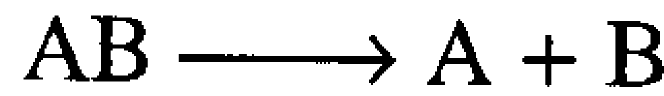


$$\overset{+\frac{1}{2}}{Na_2}\overset{-1}{O}+\overset{+4}{C}\overset{-2}{O_2}\longrightarrow \overset{+1}{Na_2}\left(\overset{+4}{C}\overset{-2}{O_3}\right)^{-2}$$

زاد رقم التأكسد لذرة الصوديوم (Na) من $(+\frac{1}{2})$ إلى $(+1)$ (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الأكسجين (O) من (-1) إلى (-2) (اختزال)

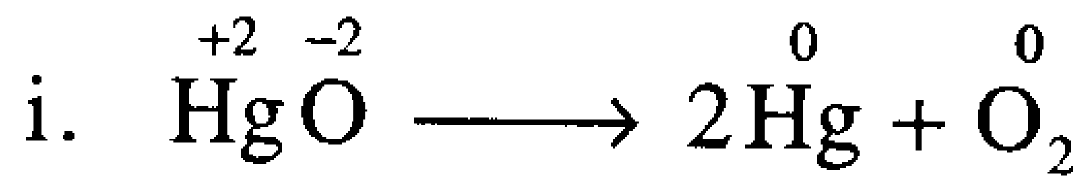
2. تفاعلات الانحلال Decomposition Reactions

هو عكس تفاعلات الاتحاد حيث يتحلل المركب إلى عناصره أو إلى مركبات أبسط وهو على صورة



$$AB \longrightarrow A + B$$

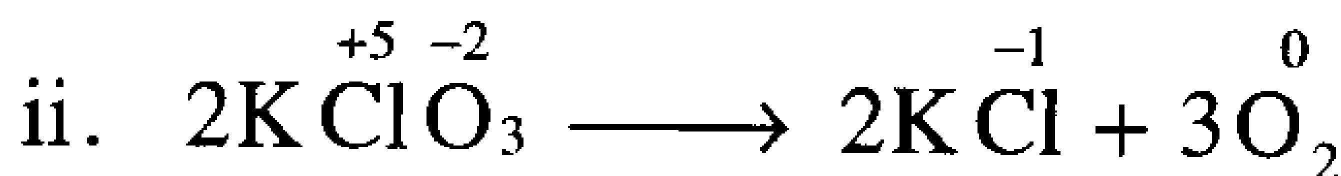
تحلل أكسيد الزئبقيك إلى زئبق وأكسجين



$$\text{i.}\quad \overset{+2}{Hg}\overset{-2}{O}\longrightarrow 2\overset{0}{Hg}+\overset{0}{O_2}$$

زاد رقم التأكسد لذرة الأكسجين (O) من (-2) إلى صفر (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الزئبق (Hg) من $(+2)$ إلى صفر(اختزال).

تحلل كلورات البوتاسيوم إلى كلوريد بوتاسيوم وأكسجين



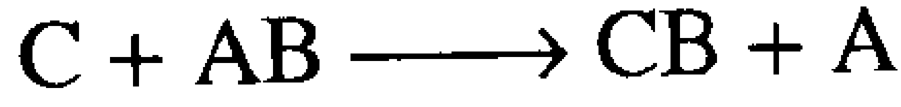
$$\text{ii.}\quad 2K\overset{+5}{Cl}\overset{-2}{O_3}\longrightarrow 2K\overset{-1}{Cl}+3\overset{0}{O_2}$$

زاد رقم التأكسد لذرة الأكسجين (O) من (-2) إلى صفر (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الكلور (Cl) من $(+5)$ إلى (-1) (اختزال).

3- تفاعلات الإحلال البسيط

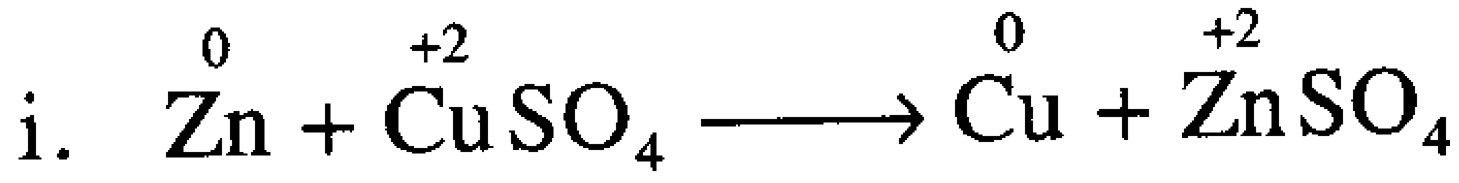
Simple Displacement Reactions

حيث يستبدل أحد عناصر المركب بعنصر آخر لإنتاج مركب جديد وعنصر وهو على الصورة



$$C + AB \longrightarrow CB + A$$

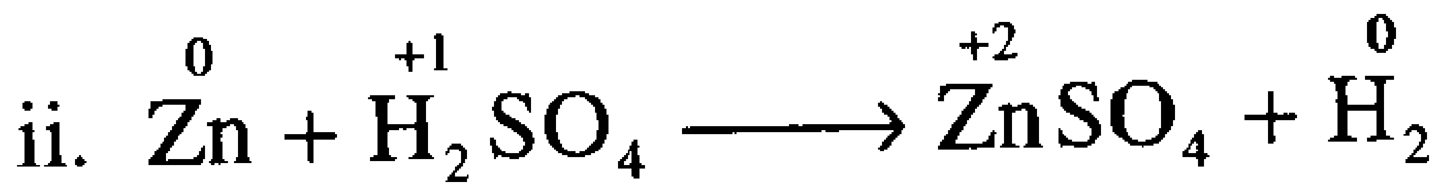
- تفاعل الزنك مع كبريتات النحاسوز لإنتاج كبريتات الزنك والنحاس



$$\text{i.}\quad \overset{0}{Zn} + \overset{+2}{Cu}SO_4 \longrightarrow \overset{0}{Cu} + \overset{+2}{Zn}SO_4$$

زاد رقم التأكسد لذرة الزنك (Zn) من صفر إلى $(+2)$ (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة النحاس (Cu) من $(+2)$ إلى صفر (اختزال).

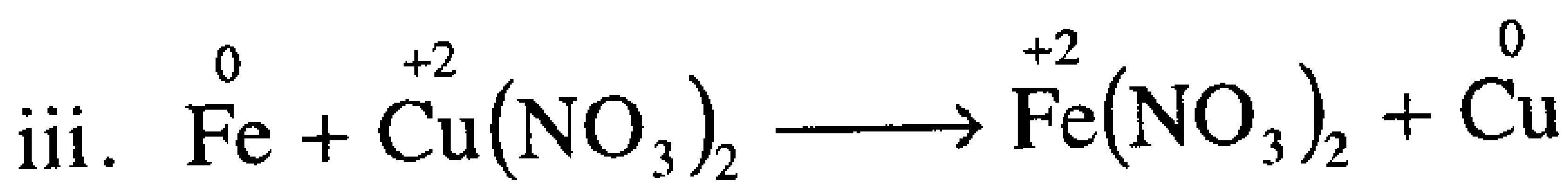
- تفاعل الزنك مع حامض الكبريتيك لإنتاج كبريتات الزنك وغاز الهيدروجين



$$\text{ii.}\quad \overset{0}{Zn} + \overset{+1}{H_2}SO_4 \longrightarrow \overset{+2}{Zn}SO_4 + \overset{0}{H_2}$$

زاد رقم التأكسد لذرة الزنك (Zn) من صفر إلى $(+2)$ (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الهيدروجين (H) من $(+1)$ إلى صفر (اختزال).

- تفاعل الحديد مع نترات النحاس لإنتاج نترات الحديدوز ونحاس



$$\text{iii.}\quad \overset{0}{Fe} + \overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 \longrightarrow \overset{+2}{Fe}(NO_3)_2 + \overset{0}{Cu}$$

زاد رقم التأكسد لذرة الحديد (Fe) من صفر إلى $(+2)$ (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة النحاس (Cu) من $(+2)$ إلى صفر (اختزال).

- تفاعل الزنك مع حامض الهيدروكلوريك لإنتاج كلوريد الزنك وغاز الهيدروجين

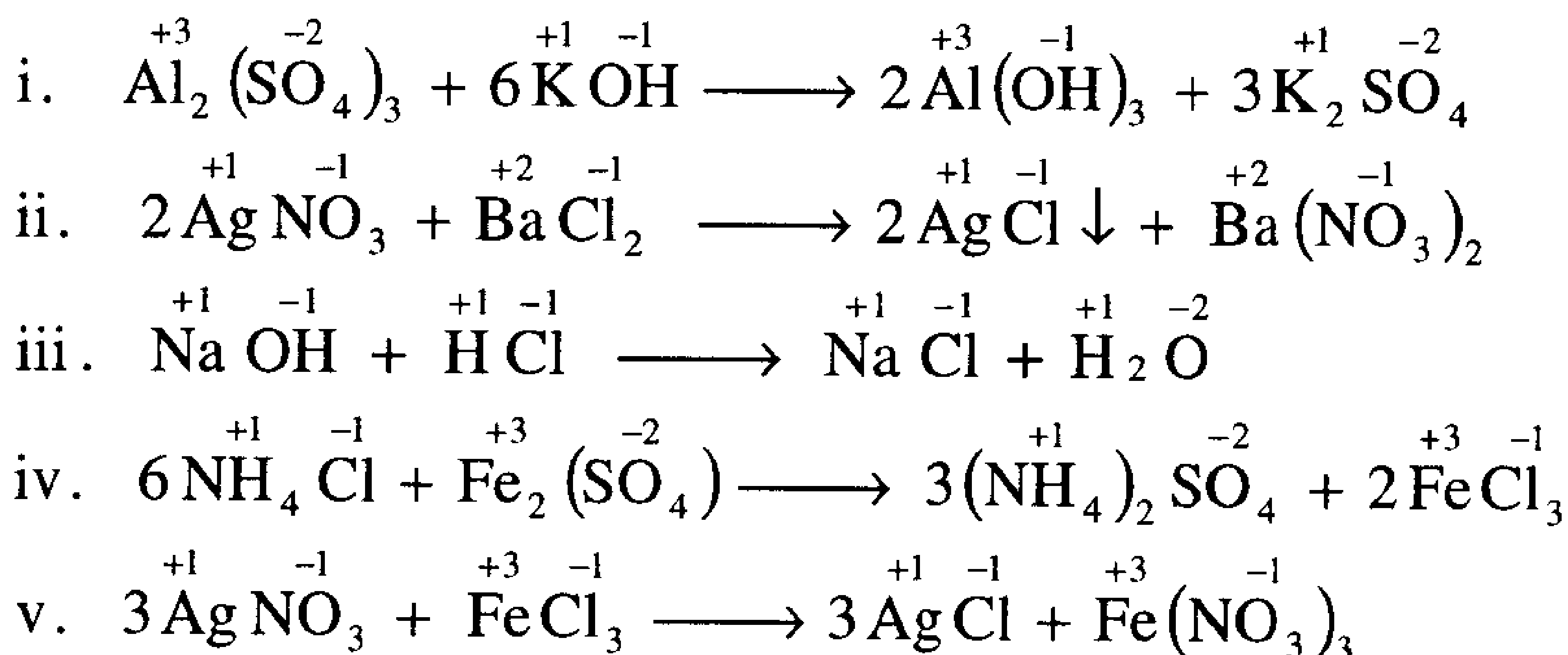


$$\text{iv.}\quad \overset{0}{Zn} + 2\,\overset{+1}{H}Cl \longrightarrow \overset{+2}{Zn}Cl_2 + \overset{0}{H_2}$$

زاد رقم التأكسد لذرة الزنك (Zn) من صفر إلى (+2) (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الهيدروجين (H) من (+1) إلى صفر (اختزال).

ويتضح من الأمثلة السابقة أنه عند انتقال الإلكترونات من ذرة إلى أخرى أو مجموعة ذرية في نفس التفاعل أي تتغير أرقام التأكسد فهذا ما يعرف بتفاعلات الأكسدة والاختزال.

في التفاعلات الآتية لا يوجد انتقال الإلكترونات من ذرة إلى أخرى أو مجموعة ذرية ولذلك فهي ليست تفاعلات أكسدة واختزال (Non-Redox) بينما تعتبر تفاعلات جزيئية يتم وزنها بالتفتيش مثل تفاعلات التعادل وتفاعلات التبادل المزدوج(الترسيب) كما هو موضح في التفاعلات الآتية (i-v)



i. $\overset{+3}{Al_2}(\overset{-2}{SO_4})_3 + 6\overset{+1}{K}\overset{-1}{OH} \longrightarrow 2\overset{+3}{Al}(\overset{-1}{OH})_3 + 3\overset{+1}{K_2}\overset{-2}{SO_4}$

ii. $2\overset{+1}{Ag}\overset{-1}{NO_3} + \overset{+2}{Ba}\overset{-1}{Cl_2} \longrightarrow 2\overset{+1}{Ag}\overset{-1}{Cl}\downarrow + \overset{+2}{Ba}(\overset{-1}{NO_3})_2$

iii. $\overset{+1}{Na}\overset{-1}{OH} + \overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl} \longrightarrow \overset{+1}{Na}\overset{-1}{Cl} + \overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}$

iv. $6\overset{+1}{NH_4}\overset{-1}{Cl} + \overset{+3}{Fe_2}(\overset{-2}{SO_4}) \longrightarrow 3(\overset{+1}{NH_4})_2\overset{-2}{SO_4} + 2\overset{+3}{Fe}\overset{-1}{Cl_3}$

v. $3\overset{+1}{Ag}\overset{-1}{NO_3} + \overset{+3}{Fe}\overset{-1}{Cl_3} \longrightarrow 3\overset{+1}{Ag}\overset{-1}{Cl} + \overset{+3}{Fe}(\overset{-1}{NO_3})_3$

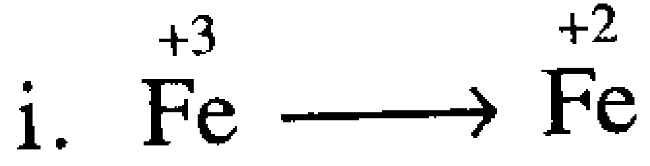
أمثلة على حساب رقم التأكسد

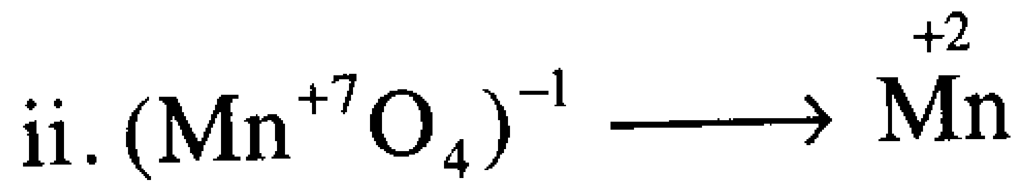
المركب	العنصر	رقم التأكسد	المركب	العنصر	رقم التأكسد
HNO_3	N	+5	H_2S	S	-2
PbO_2	Pb	+4	$KMnO_4$	Mn	+7
H_2SO_4	S	+6	K_2MnO_4	Mn	+6
CCl_4	C	+4	FeS	S	-2
$(SO_4)^{-2}$	S	+6	K_2CrO_4	Cr	+6
$KClO_3$	Cl	+5	$K_2Cr_2O_7$	Cr	+6
$KClO_4$	Cl	+7	PO_4^{-3}	P	+5

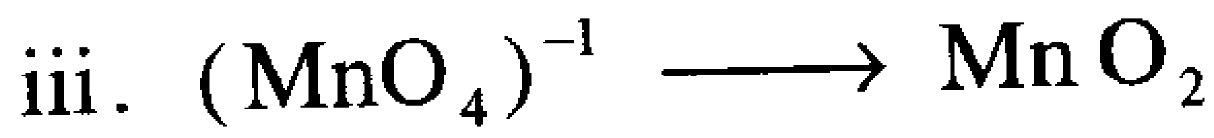
أهم كواشف الأكسدة والاختزال

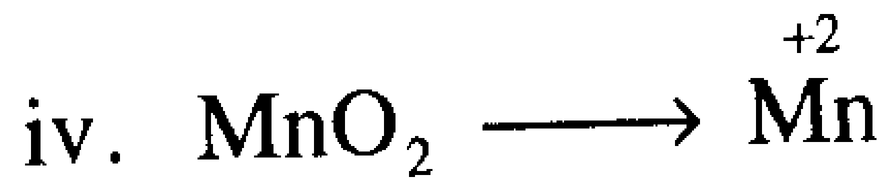
Common Oxidizing & Reducing Agents

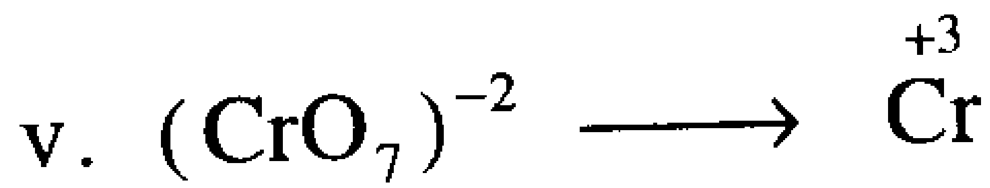
a. Common Oxidizing Agents — الكواشف المؤكسدة

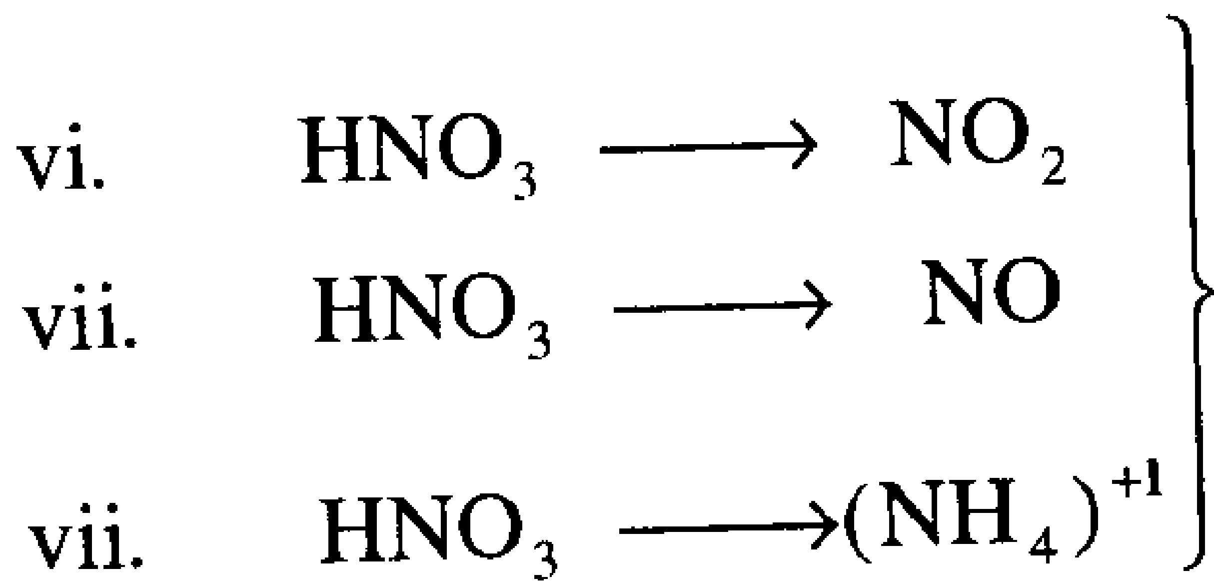

i. $\overset{+3}{Fe} \longrightarrow \overset{+2}{Fe}$


ii. $(Mn^{+7}O_4)^{-1} \longrightarrow \overset{+2}{Mn}$ (Acid Solution) وسط حمضي


iii. $(MnO_4)^{-1} \longrightarrow MnO_2$ (Basic Solution) وسط قلوي


iv. $MnO_2 \longrightarrow \overset{+2}{Mn}$ (Acid Solution) وسط حمضي


v. $(CrO_7)^{-2} \longrightarrow \overset{+3}{Cr}$ (Acid Solution) وسط حمضي

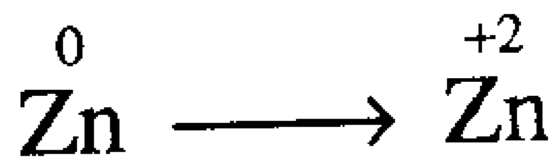

vi. $HNO_3 \longrightarrow NO_2$

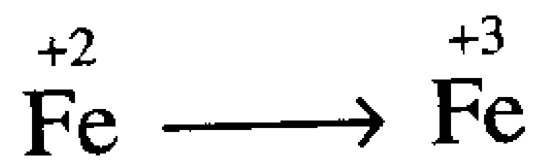
vii. $HNO_3 \longrightarrow NO$

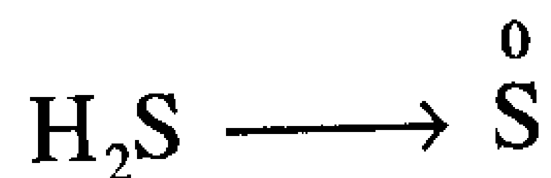
vii. $HNO_3 \longrightarrow (NH_4)^{+1}$

Some time to (N_2) بعض الأحيان ينتج

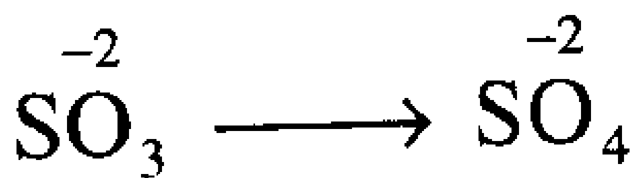
b. Common Reducing Agents — الكواشف المختزلة


$\overset{0}{Zn} \longrightarrow \overset{+2}{Zn}$


$\overset{+2}{Fe} \longrightarrow \overset{+3}{Fe}$


$H_2S \longrightarrow \overset{0}{S}$

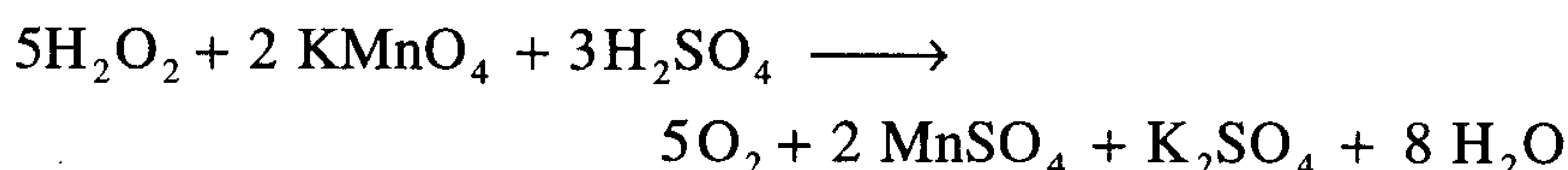

$2\overset{-1}{I} \longrightarrow I_2$


$\overset{-2}{SO_3} \longrightarrow \overset{-2}{SO_4}$

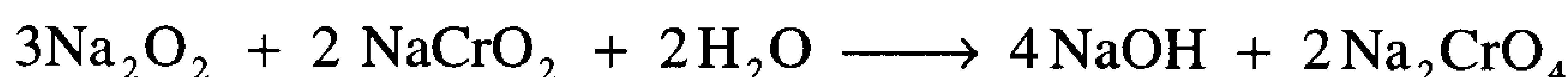
البيروكسيدات Peroxides

البيروكسيدات هي مركبات رقم التأكسد للأكسجين فيها (-1) بدلا من (-2) مثل فوق أكسيد الهيدروجين $\left(\overset{+2}{H_2}\overset{-2}{O_2}\right)$ ، فوق أكسيد الصوديوم $\left(\overset{+2}{Na_2}\overset{-2}{O_2}\right)$

وعليه فإن رقم تأكسد الأكسجين في أيون البيروأكسيد يمكن أن يتغير إلى صفـو أو (-2) بفقد أو اكتساب إلكترون ولذلك فإن البيروأكسيدات يمكن أن تعمل كعامل مختزل أو مؤكسد كما هو واضح من المعادلتين الآتيين:



$$5H_2O_2 + 2\,KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5O_2 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\,H_2O$$



$$3Na_2O_2 + 2\,NaCrO_2 + 2H_2O \longrightarrow 4\,NaOH + 2\,Na_2CrO_4$$

وزن معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال

هناك طريقتان لوزن معادلات الأكسدة والاختزال هما:

1. طريقة التغير في رقم التأكسد.
2. طريقة الأيون ــ إلكترون.

أولا: طريقة التغير في رقم التأكسد

لوزن معادلات الأكسدة والاختزال بواسطة طريقة التغير في رقم التأكسد نتبـــع الخطوات الآتية:

1. اكتب المعادلة بدون وزن وعين المادة المؤكسدة والمختزلة.
2. عين نصفي معادلة الأكسدة والاختزال وبين التغير في رقم التأكسد لكل حالة.
3. وازن عدد الإلكترونات المنطلقة في عملية الأكسدة مـــع عـــدد الإلكترونـــات الممتصة في عملية الاختزال.
4. أجر عملية تفتيش أخيرة للمعادلة الكلية.

مســائل محــلولة على وزن معادلات الأكسدة والاختزال

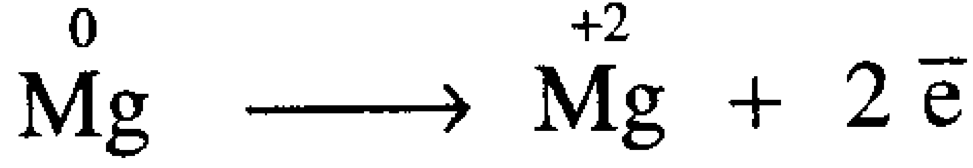
1- أوزن معادلات الأكسدة والاختزال الآتية بواسطة التغير في رقم الأكسدة .

(A) تفاعل الماغنسيوم مع نترات الحديديك لإنتاج نترات الماغنسيوم والحديد



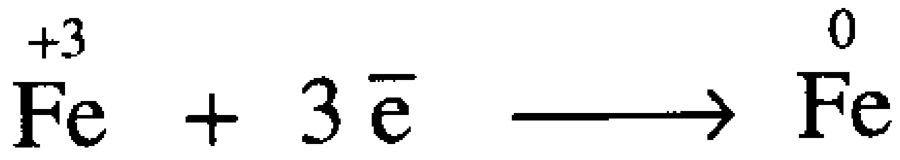
$$Mg + Fe(NO_3)_3 \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + Fe$$

معادلة الأكسدة



$$\overset{0}{Mg} \longrightarrow \overset{+2}{Mg} + 2\bar{e}$$

معادلة الاختزال

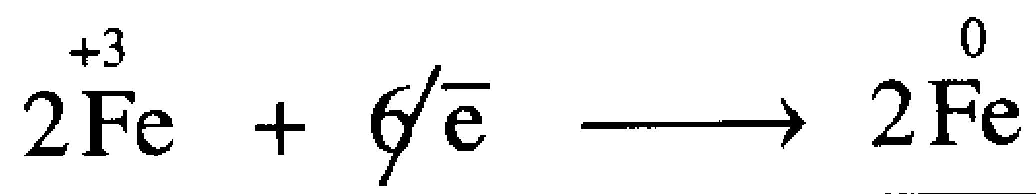


$$\overset{+3}{Fe} + 3\bar{e} \longrightarrow \overset{0}{Fe}$$

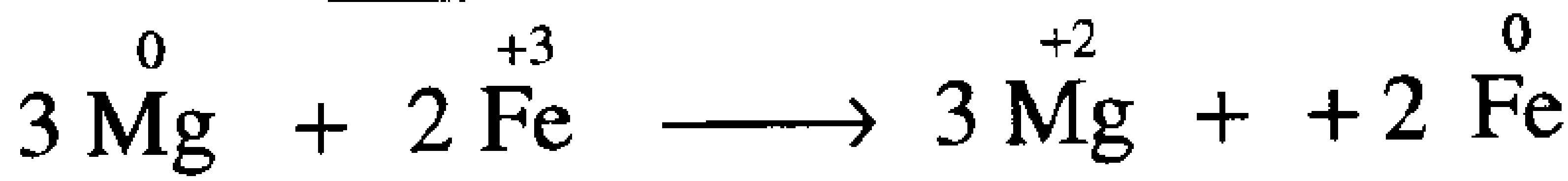
نلاحظ أن عدد لإلكترونات المفقودة والمكتسبة في نصفي التفاعل غير متســاوية ولكي يكون عدد لإلكترونات متساويا نضرب نصف معادلة الأكسدة في 3 ونصف معادلة الاختزال في 2 والجمع تصبح المعادلة



$$3\overset{0}{Mg} \longrightarrow 3\overset{+2}{Mg} + 6\bar{e}$$



$$2\overset{+3}{Fe} + 6\bar{e} \longrightarrow 2\overset{0}{Fe}$$



$$3\overset{0}{Mg} + 2\overset{+3}{Fe} \longrightarrow 3\overset{+2}{Mg} + +2\overset{0}{Fe}$$

وتصبح المعادلة النهائية



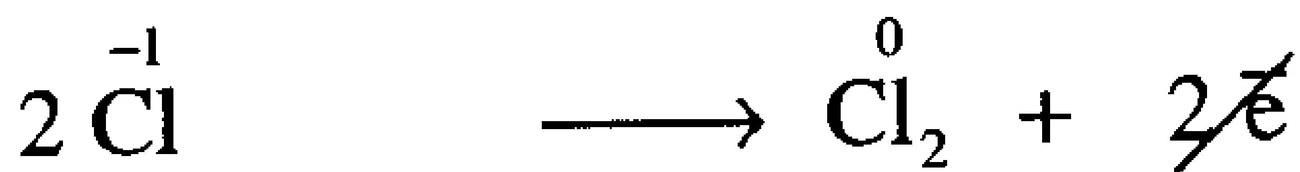
$$3\,Mg + 2\,Fe(NO_3)_3 \longrightarrow 3\,Mg(NO_3)_2 + 2\,Fe$$

2-تفاعل حمض الهيدروكلوريك مع ثاني أكسيد المنجنيز لإنتاج كلوريد المنجنـــيز والكلور والماء



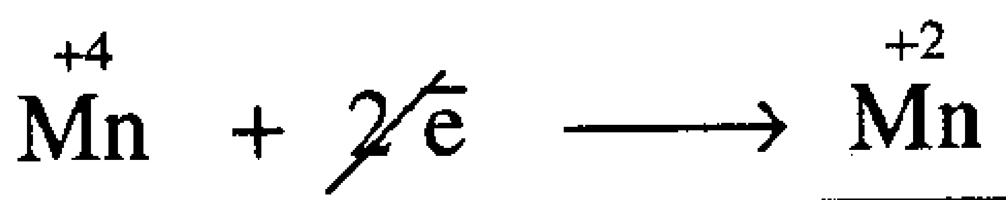
$$HCl + MnO_2 \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

معادلة الأكسدة



$$2\overset{-1}{Cl} \longrightarrow \overset{0}{Cl_2} + 2\bar{e}$$

معادلة الاختزال



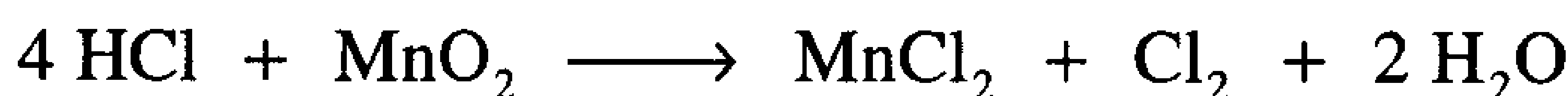
$$\overset{+4}{Mn} + 2\bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{Mn}$$

بالجمع



$$Mn^{+4} + 2Cl^{-} \longrightarrow Mn^{+2} + Cl_2^{0}$$

بالتفتيش نجد أن هناك ذرتي أكسجين (O) جهة اليسار تعادلتا بعـــدد $(2H_2O)$ جهة اليمين وتعادل $(4H)$ جهة اليمين بعدد $(4H^+)$ جهة اليسار وحيث إن (Cl_2) ناتج من حمض الهيدروكلوريك تصبح المعادلة النهائية



$$4\,HCl + MnO_2 \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$$

-3



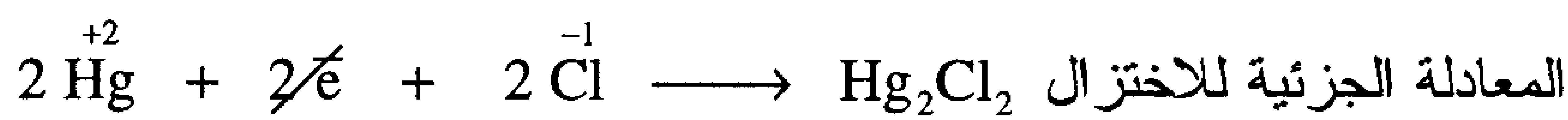
$$Sn + \overset{+2}{Hg} + \overset{-1}{Cl} \longrightarrow Hg_2Cl_2 + \overset{+4}{Sn}$$

المعادلة الجزئية للأكسدة



$$\overset{+2}{Sn} \longrightarrow \overset{+4}{Sn} + \not{2}\,\bar{e}$$

المعادلة الجزئية للاختزال

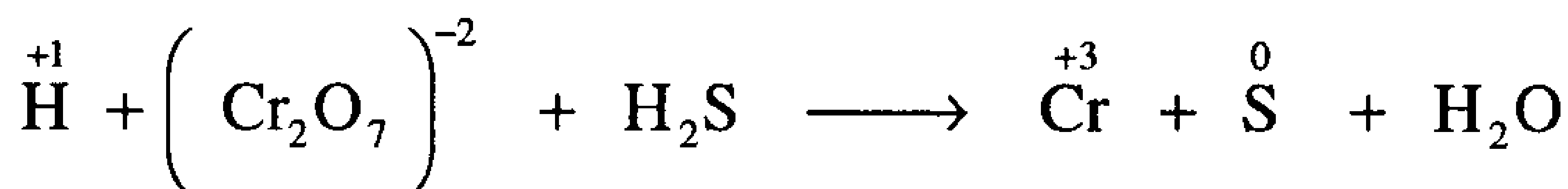


$$2\,\overset{+2}{Hg} + \not{2}\bar{e} + 2\,\overset{-1}{Cl} \longrightarrow Hg_2Cl_2$$



$$Sn^{+2} + 2\,\overset{+2}{Hg} + 2\,\overset{-1}{Cl} \longrightarrow Hg_2Cl_2 + \overset{+4}{Sn}$$

4- تفاعل كرومات البوتاسيوم مع كبريتيد الهيدروجين في وسط حامضي



$$\overset{+1}{H} + \left(Cr_2O_7\right)^{-2} + H_2S \longrightarrow \overset{+3}{Cr} + \overset{0}{S} + H_2O$$

المعادلة الجز ئية للأكسدة



$$3\left(\overset{-2}{S} \longrightarrow \overset{0}{S} + 2\,\bar{e}\right)$$

المعادلة الجز ئية للاختزال



$$2\left(\overset{+6}{Cr} + 3\,\bar{e} \longrightarrow \overset{+3}{Cr}\right)$$



$$Cr_2 + 3\,\overset{-2}{S} \longrightarrow 2\,\overset{+3}{Cr} + 3\,\overset{0}{S}$$



$$8\,\overset{+1}{H} + (Cr_2O_7)^{-2} + 3\,H_2S \longrightarrow 2\,\overset{+3}{Cr} + 3\,\overset{0}{S} + 7\,H_2O$$

وبالتفتيش بضرب الماء H_2O ×7 ولوزن $\overset{+1}{H}$ 14 جهة اليمين بضـــوب $8 \times \overset{+1}{H}$ جهة اليسار وتكون المعادلة النهائية غير الأيونية:

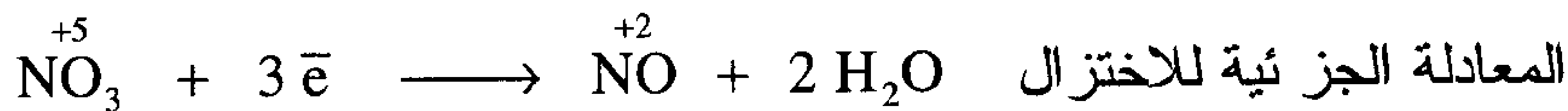


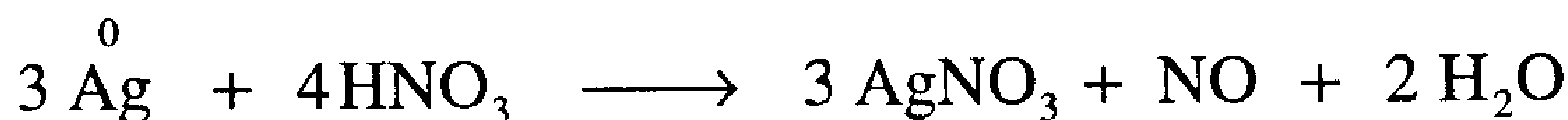
$$4\,H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 + 3\,H_2S \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3\,S + 7\,H_2O$$

5-تفاعل الفضة مع حمض النيتريك لتكوين نترات الفضة وأكسيد النيتريك والماء


$$Ag + HNO_3 \longrightarrow AgNO_3 + NO + H_2O$$


$$3\times\left(\overset{0}{Ag} \longrightarrow \overset{+1}{Ag} + \bar{e}\right)$$
المعادلة الجز ئية للأكسدة

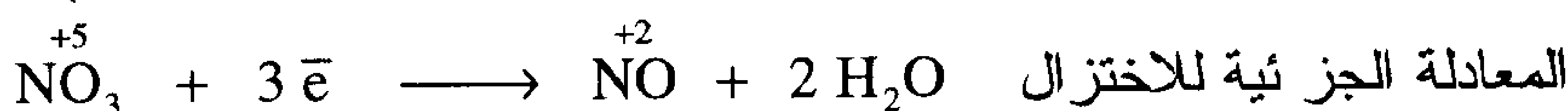

$$\overset{+5}{N}O_3 + 3\,\bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{N}O + 2\,H_2O$$
المعادلة الجز ئية للاختزال


$$3\,\overset{0}{Ag} + 4HNO_3 \longrightarrow 3\,AgNO_3 + NO + 2\,H_2O$$

6- تفاعل الفضة مع نترات الصوديوم في وجود حمض الهيدروكلوريك

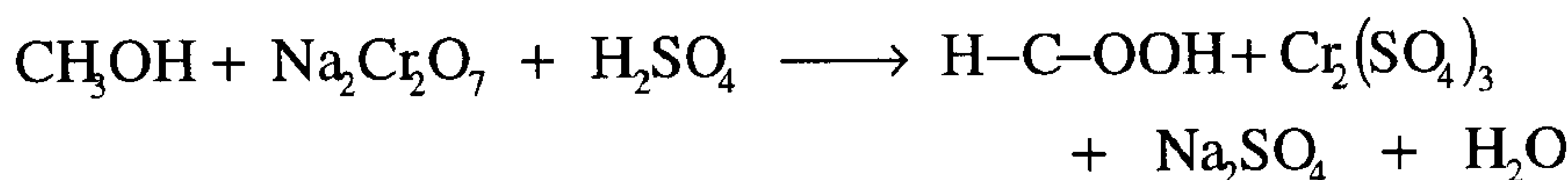

$$Ag + NaNO_3 + HCl \longrightarrow AgNO_3 + NO + H_2O + NaCl$$


$$3\times\left(\overset{0}{Ag} \longrightarrow \overset{+1}{Ag} + \bar{e}\right)$$
المعادلة الجز ئية للأكسدة


$$\overset{+5}{N}O_3 + 3\,\bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{N}O + 2\,H_2O$$
المعادلة الجز ئية للاختزال

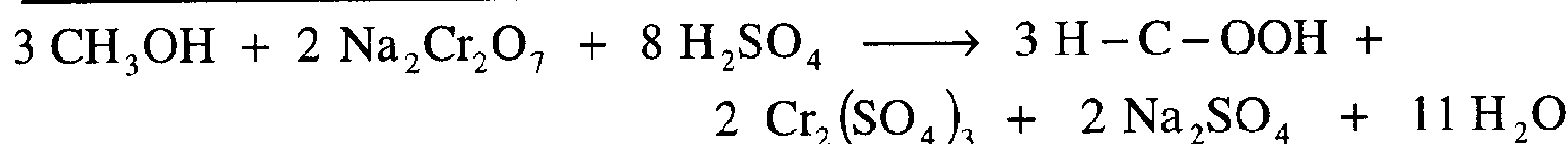

$$3\,\overset{0}{Ag} + 4NaNO_3 + 4HCl \longrightarrow 3\,AgNO_3 + NO + 2H_2O + 4NaCl$$

7- تحضير حمض الفورميك $H-C-OOH$ بأكسدة الميثانول بواسطة ثاني كرومات الصوديوم في وجود حمض الكبريتيك

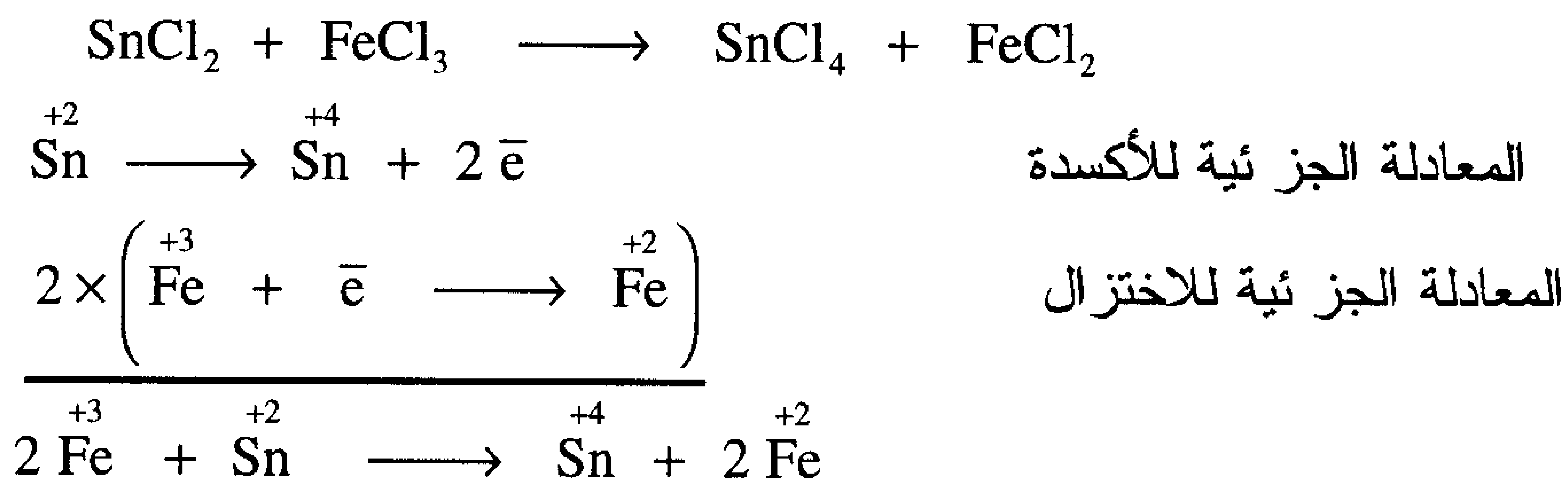

$$CH_3OH + Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow H-C-OOH + Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + H_2O$$


$$3\times\overset{-2}{C} \longrightarrow \overset{+2}{C} + 4\,\bar{e}$$
المعادلة الجزئية للأكسدة


$$4\times\overset{+6}{Cr} + 3\,\bar{e} \longrightarrow \overset{+3}{Cr}$$
المعادلة الجزئية للاختزال


$$3\,CH_3OH + 2\,Na_2Cr_2O_7 + 8\,H_2SO_4 \longrightarrow 3\,H-C-OOH + 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 2\,Na_2SO_4 + 11\,H_2O$$

8- تفاعل كلوريد القصديروز مع كلوريد الحديديك



$$SnCl_2 + FeCl_3 \longrightarrow SnCl_4 + FeCl_2$$

المعادلة الجز ئية للأكسدة $\overset{+2}{Sn} \longrightarrow \overset{+4}{Sn} + 2\bar{e}$

المعادلة الجز ئية للاختزال $2\times\left(\overset{+3}{Fe} + \bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{Fe}\right)$

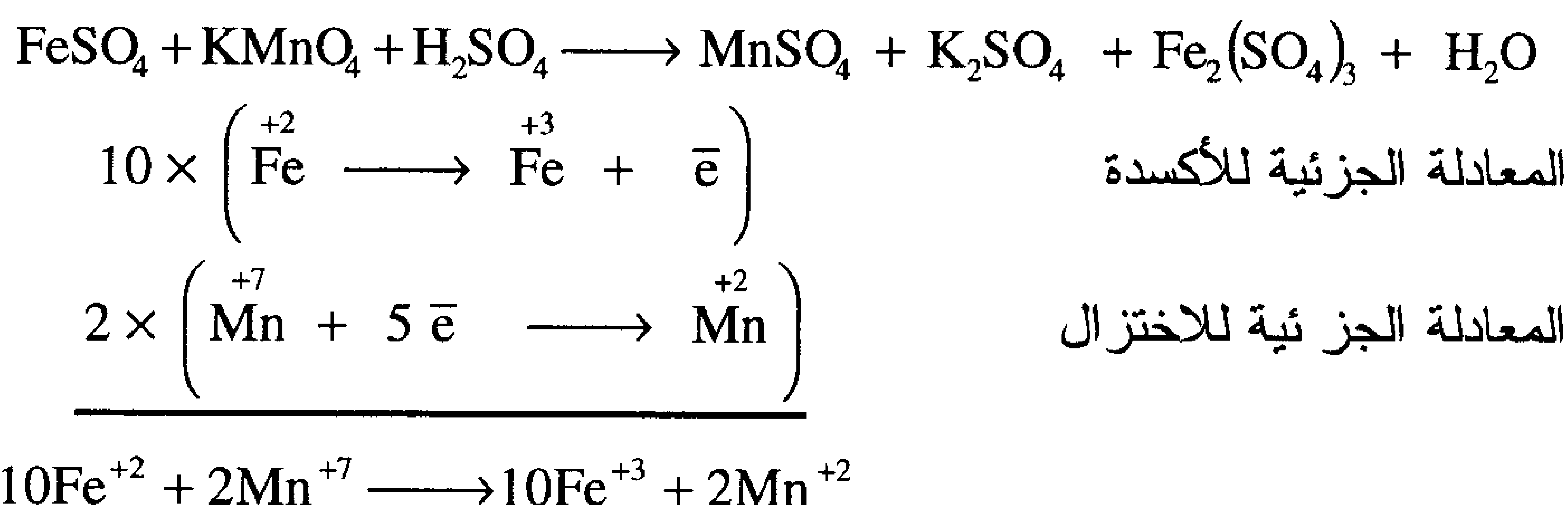
$$2\,\overset{+3}{Fe} + \overset{+2}{Sn} \longrightarrow \overset{+4}{Sn} + 2\,\overset{+2}{Fe}$$

وتكون المعادلة الآتية



$$SnCl_2 + 2\,FeCl_3 \longrightarrow SnCl_4 + 2\,FeCl_2$$

9- تفاعل كبريتات الحديدوز مع برمنجنات البوتاسيوم في وجود حمض الكبريتيك



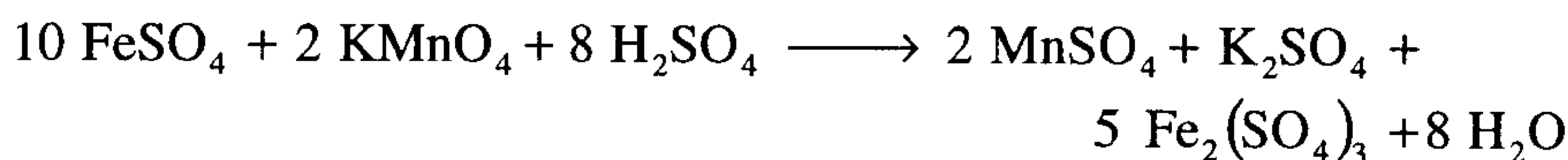
$$FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

المعادلة الجزئية للأكسدة $10\times\left(\overset{+2}{Fe} \longrightarrow \overset{+3}{Fe} + \bar{e}\right)$

المعادلة الجز ئية للاختزال $2\times\left(\overset{+7}{Mn} + 5\bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{Mn}\right)$

$$10Fe^{+2} + 2Mn^{+7} \longrightarrow 10Fe^{+3} + 2Mn^{+2}$$

بضرب $KMnO_4$ جهة اليسار × 2 ليتساوى مع K_2SO_4 جهة اليمين وبضرب $MnSO_4$ جهة اليمين × 2 ليتساوى مع $KMnO_4$ جهة اليسار وعليه يكون عدد مجموعات $\overset{-2}{SO_4}$ جهة اليمين 18 إذن بضرب H_2SO_4 جهة اليسار وضرب الماء H_2O جهة اليمين × 8 لوزن المعادلة.



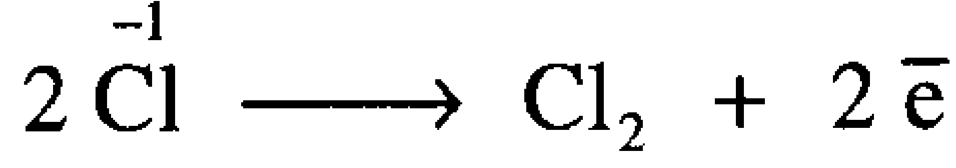
$$10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 \longrightarrow 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O$$

10- تفاعل كلوريد الصوديوم مع ثاني أكسيد المنجنيز في وجود حمض الكبريتيك لإنتاج كبريتات المنجنيز وكبريتات الصوديوم والكلور والماء .



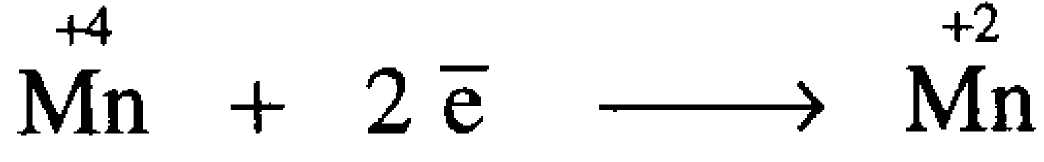
$$NaCl + MnO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + Na_2SO_4 + Cl_2 + H_2O$$

المعادلة الجز ئية للأكسدة



$$2\overset{-1}{Cl} \longrightarrow Cl_2 + 2\bar{e}$$

المعادلة الجز ئية للاختزال

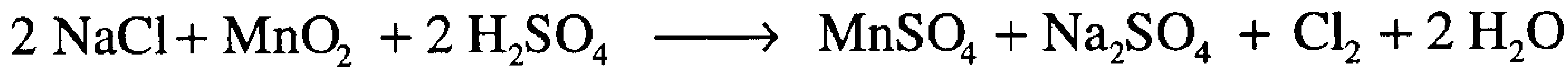


$$\overset{+4}{Mn} + 2\bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{Mn}$$



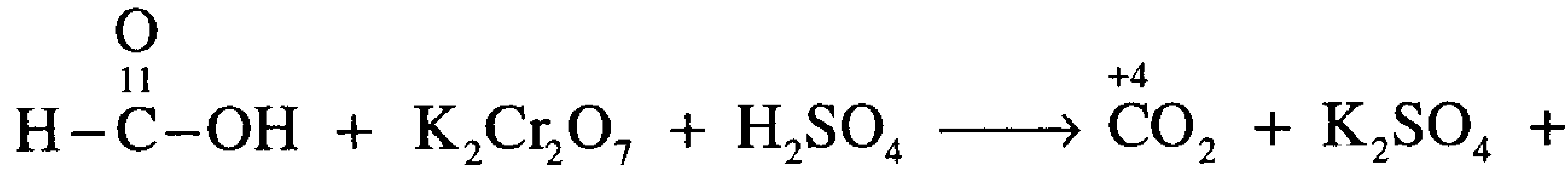
$$2Cl^{-1} + Mn^{+4} \longrightarrow Cl_2 + Mn^{+2}$$

يوجد مجموعتان $\overset{-2}{SO_4}$ جهة اليمين إذن نضرب حمض الكبريتيك H_2SO_4 جهة اليسار × 2 ونضرب الماء H_2O جهة اليمين × 2 لوزن المعادلة ونحصـــل على المعادلة النهائية

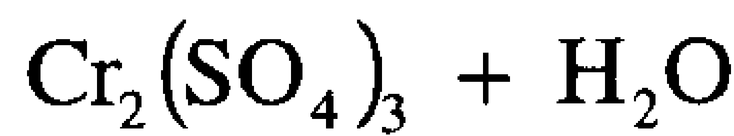


$$2\,NaCl + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + Na_2SO_4 + Cl_2 + 2\,H_2O$$

11- اختزال حمض الفورميك إلى CO_2 بواسطة ثنائي كرومات البوتاسيوم في وجود حمض الكبريتيك

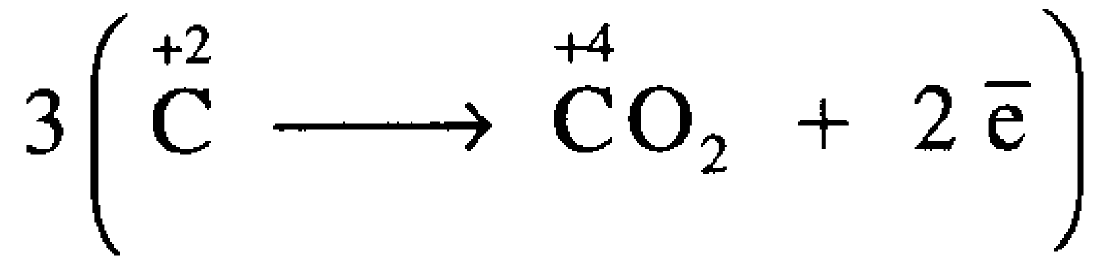


$$H-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OH + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow \overset{+4}{C}O_2 + K_2SO_4 +$$



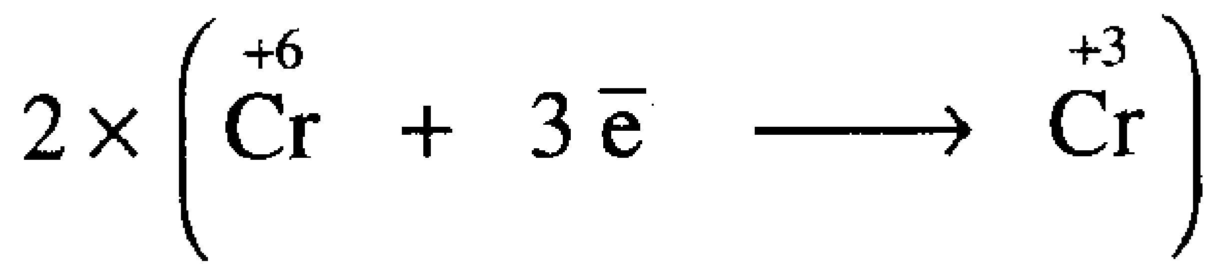
$$Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

المعادلة الجز ئية للأكسدة

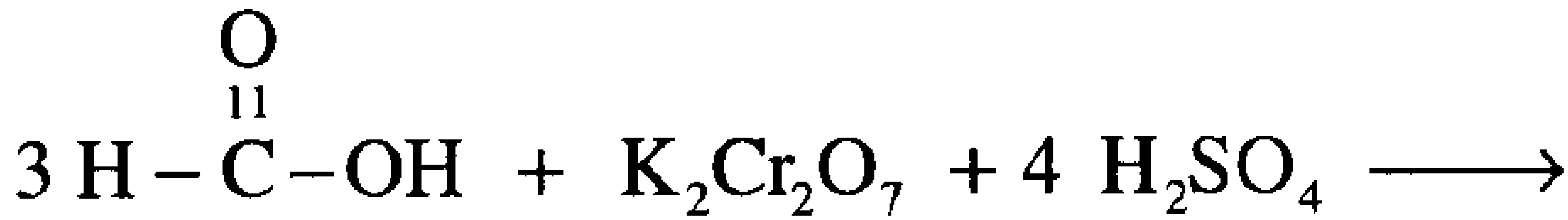


$$3\left(\overset{+2}{C} \longrightarrow \overset{+4}{C}O_2 + 2\bar{e}\right)$$

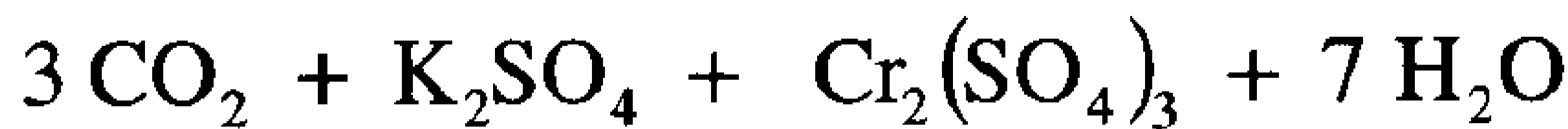
المعادلة الجز ئية للاختزال



$$2\times\left(\overset{+6}{Cr} + 3\bar{e} \longrightarrow \overset{+3}{Cr}\right)$$



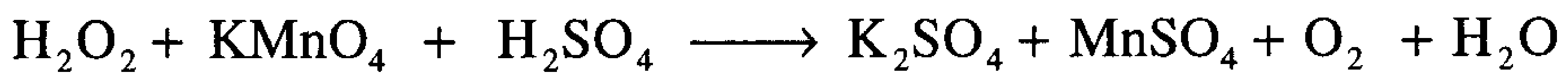
$$3\,H-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OH + K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 \longrightarrow$$



$$3\,CO_2 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O$$

بالتفتيش نجد البوتاسيوم والكروم والكربون متساوية في جهتي المعادلة ولكن يوجد 4 مجموعات (SO_4) جهة اليمين من $4\,H_2SO_4$ جهة اليسار يوجد 14 $\left(\overset{+1}{H}\right)$ جهة اليسار من $7\,H_2O$ جهة اليمين.

12– أكسدة فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 إلى أكسجين O_2 بواسطة برمنجنات البوتاسيوم في وجود حمض الكبريتيك

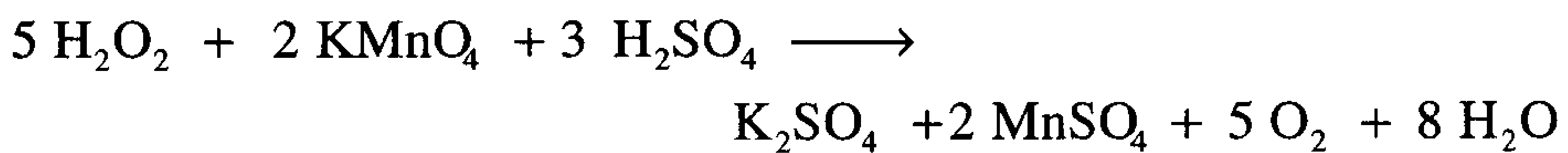


$$H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + O_2 + H_2O$$

المعادلة الجز ئية للأكسدة $\quad 5\times\left(2\,\overset{-1}{O} \longrightarrow \overset{0}{O}_2 + 2\,\bar{e}\right)$

المعادلة الجز ئية للاختزال $\quad \left(\overset{+7}{Mn} + 5\,\bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{Mn}\right)$

بالتفتيش نضرب $KMnO_4$ جهة اليسار × 2 ونـــوازن 3 مجموعـــات SO_4 جهـــة اليسار بضرب H_2SO_4 ×3 وتكون المعادلة النهائية .



$$5\,H_2O_2 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,O_2 + 8\,H_2O$$

ثانيا:وزن معادلات الأكسدة والاختزال بطريقة الأيون – الإلكترون

A . في وسط حمضي

لوزن معادلات الأكسدة والاختزال بواسطة الأيون إلكترون نتبع الخطـــوات التالية:

1. اكتب هيكل المعادلة مبينا المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفـــاعل التـــي تحتوي على العناصر التي تعاني تغيرا في حالة تأكسدها
2. اكتب نصفي معادلة التفاعل (الأكسدة والاختزال) مبينا حالة التأكسد لكـــل عنصر على جانبي المعادلة ولا تكتب العناصر كذرات حرة أو أيونـــات إلا إذا

كانت موجودة على هذه الصورة فعـــلا. كذلــك معادلـــة العوامـــل المختزلـــة والعناصر التي يزيد حالة تأكسدها على كل جانب من جانبي المعادلة.

3. وازن كل معادلة جزيئية بالنسبة لعدد ذرات كل عنصر. فـــي حالـــة المحلـــول المتعادل أو الحمضي نضيف (H_2O) أو (H^+) لكي تتـــوازن ذرات الأكســـجين والهيدروجين ونبدأ أولا بموازنة ذرات الأكسجين بإضافة جزئ واحدا مـــن المـــاء (H_2O) للطرف الآخر من المعادلة ثم نستخدم (H^+) لموازنة ذرات الـــهيدروجين وإذا كان المحلول قاعديا (قلوي) فإننا نستخدم أيون الهيدروكسيد (OH^-) إذا كـــان هناك ذرة أكسجين (O) زائدة على الجانب الآخر من المعادلة.

4.وازن كل معادلة جزيئيه بالنسبة لعدد الشحنات وذلك بإضافة إلكترونات ســـواء إلى الجانب الأيسر أو الأيمن من المعادلة . اضرب كل معادلة جزيئيه فـــي عـــدد (معامل) تختاره بحيث يكون العدد الكلي للإلكترونات التي فقدتها العوامل المختزلـــة مساويا لعدد الإلكترونات التي اكتسبتها العوامل المؤكسدة ثـــم اجمـــع المعـــادلتين الناتجتين بعد عملية الضرب. اختصر الحدود المتشابهة على طرفي المعادلة أثنـــاء عملية الجمع ويجب اختصار كل الإلكترونات.

(1) تفاعل ثنائي كرومات البوتاسيوم مع حمض الهيدروكلوريك لإنتاج كلوريـــد البوتاسيوم وكلوريد الكروم وغاز الكلور والماء



$$HCl + K_2Cr_2O_7 \longrightarrow KCl + CrCl_3 + Cl_2 + H_2O$$

بطريقة

أ. التغير في رقم التأكسد ب .الأيون _ إلكترون

أ. طريقة التغير في رقم التأكسد

المعادلة الجزئية للأكسدة



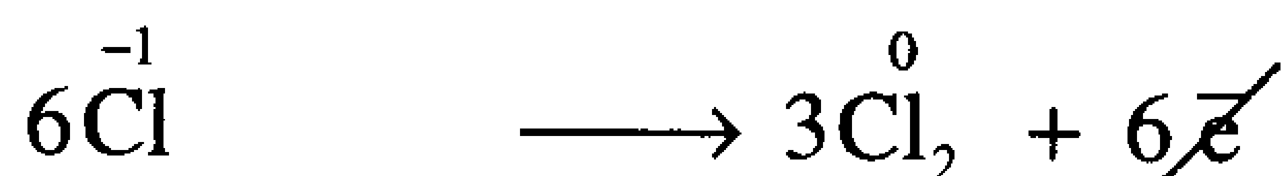
$$2\overset{-1}{Cl} \longrightarrow \overset{0}{Cl_2} + 2\bar{e}$$

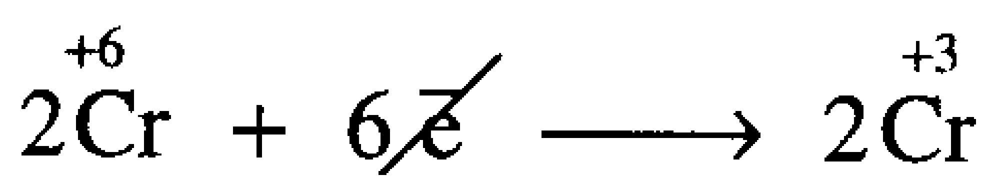
المعادلة الجزئية للاختزال



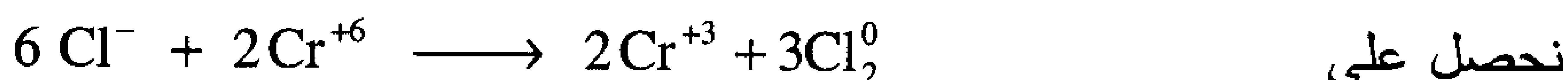
$$\overset{+6}{Cr} + 3\bar{e} \longrightarrow \overset{+3}{Cr}$$

بضرب نصف المعادلة الجزئية للأكسدة في المعـــامل 3 والمعادلـــة الجزئيـــة للاختزال في المعامل 2 يتساوى عدد الإلكترونات المكتسبة والمفقودة وبالجمع





نحصل على



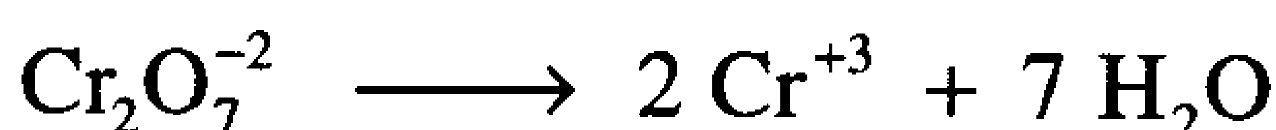
وبالتفتيش نجد في الطرف الأيسر 7 ذرات أكسجين إذا نضرب (H_2O) جهـــة اليمين في العدد 7 ونضرب (HCl) جهة اليسار في العدد 14 بدلا من 6 ونضـوب (KCl) في العدد 2 جهة اليمين لوجود $(2K)$ جهة اليسار ونضـــع المعـــاملات 3 بجانب (Cl_2) ، 2 بجانب $(CrCl_3)$ وتكون المعادلة النهائية

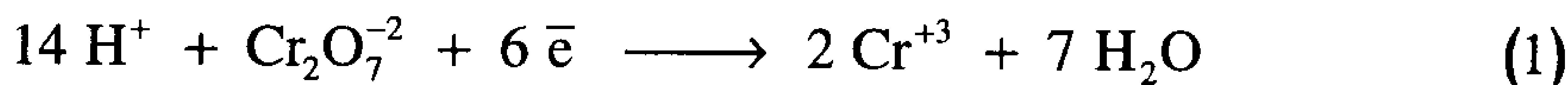


ب. طريقة الأيون _ إلكترون

توزن المعادلة الجزئية للاختزال







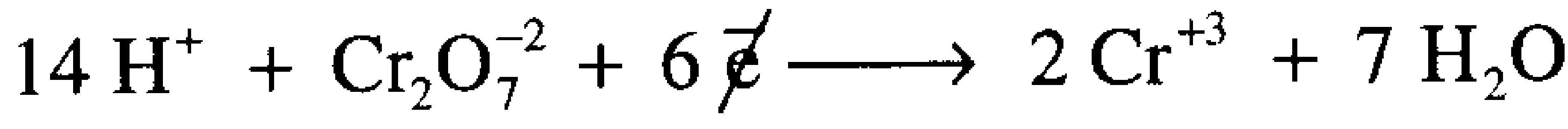
أضيفت $(7H_2O)$ جهة اليمين لموازنة الأكســـجين جهـــة اليســـار وأضيفـــت $(14H^+)$ جهة اليسار لموازنة ذرات الهيدروجين جهة اليمين

توزن المعادلة الجزئية للأكسدة

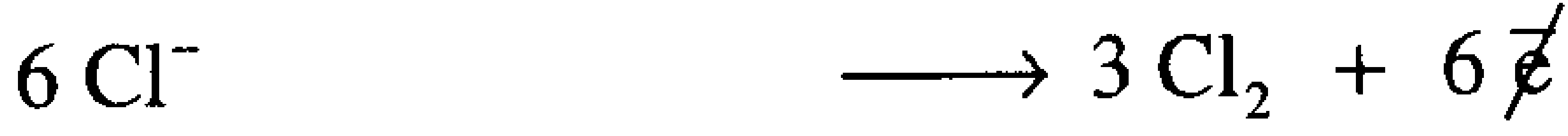




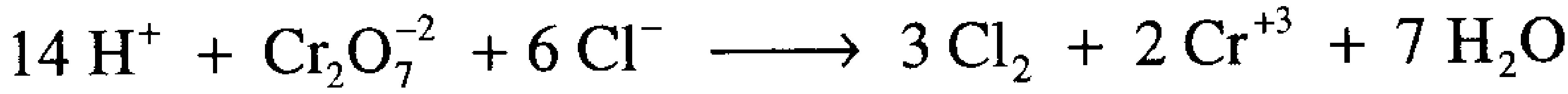
وحيث إن عدد الإلكترونات المفقودة والمكتسبة غير متساو في نصفي التفـــاعل إذا بضرب المعادلة (1) × 1 والمعادلة (2) × 3 وبالجمع تصبح المعادلة



$$14\,H^{+} + Cr_2O_7^{-2} + 6\,\not{e} \longrightarrow 2\,Cr^{+3} + 7\,H_2O$$



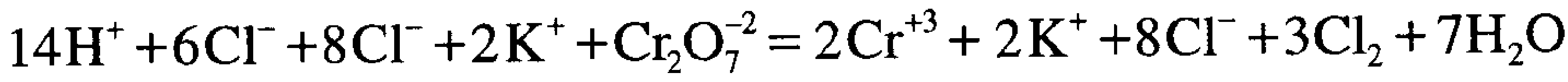
$$6\,Cl^{-} \longrightarrow 3\,Cl_2 + 6\,\not{e}$$



$$14\,H^{+} + Cr_2O_7^{-2} + 6\,Cl^{-} \longrightarrow 3\,Cl_2 + 2\,Cr^{+3} + 7\,H_2O$$

بالتفتيش نلاحظ

أضيف $(14\,H^{+})$ إلى المعادلة على هيئة $(14\,H^{+}Cl^{-})$ وتأكسد 6 أيونات من 14 أيون من أيونات الكلور. يمكن إضافة 8 أيونات إضافية من أيون (Cl^{-}) إلى طرفي المعادلة للدلالة على أيونات الكلور التي لم تتأكسد كذلك يمكن إضافة $(2K^{+})$ إلى طرفي المعادلة للإشارة إلى أن $(Cr_2O_7^{-})$ قد نتج عن $K_2^{+}Cr_2O_7^{-2}$

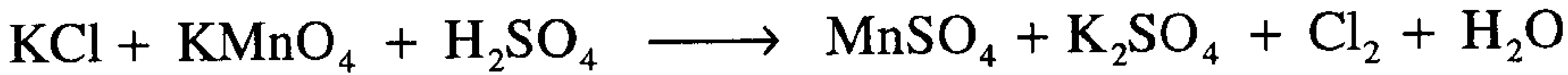


$$14H^{+} + 6Cl^{-} + 8Cl^{-} + 2K^{+} + Cr_2O_7^{-2} = 2Cr^{+3} + 2K^{+} + 8Cl^{-} + 3Cl_2 + 7H_2O$$



$$14\,HCl + K_2Cr_2O_7 \longrightarrow 2\,KCl + 2\,CrCl_3 + 3\,Cl_3 + 7\,H_2O$$

(2) تفاعل كلوريد البوتاسيوم مع برمنجنات البوتاسيوم في وجود حمض الكبريتيك لإنتاج كبريتات المنجنيز وكبريتات البوتاسيوم وغاز الكلور والماء



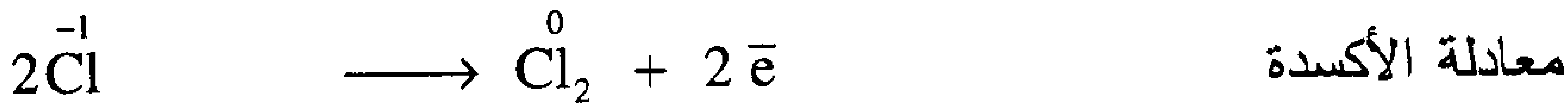
$$KCl + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + Cl_2 + H_2O$$

بطريقة

أ التغير في رقم التأكسد   ب. الأيون _ إلكترون

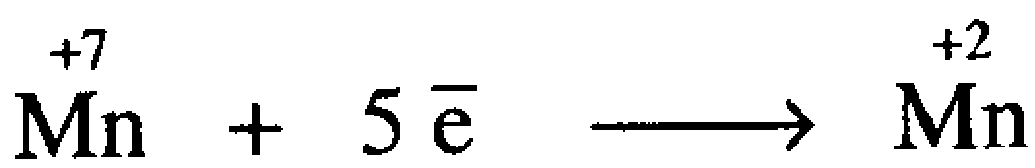
أ. طريقة التغير في رقم التأكسد

معادلة الأكسدة



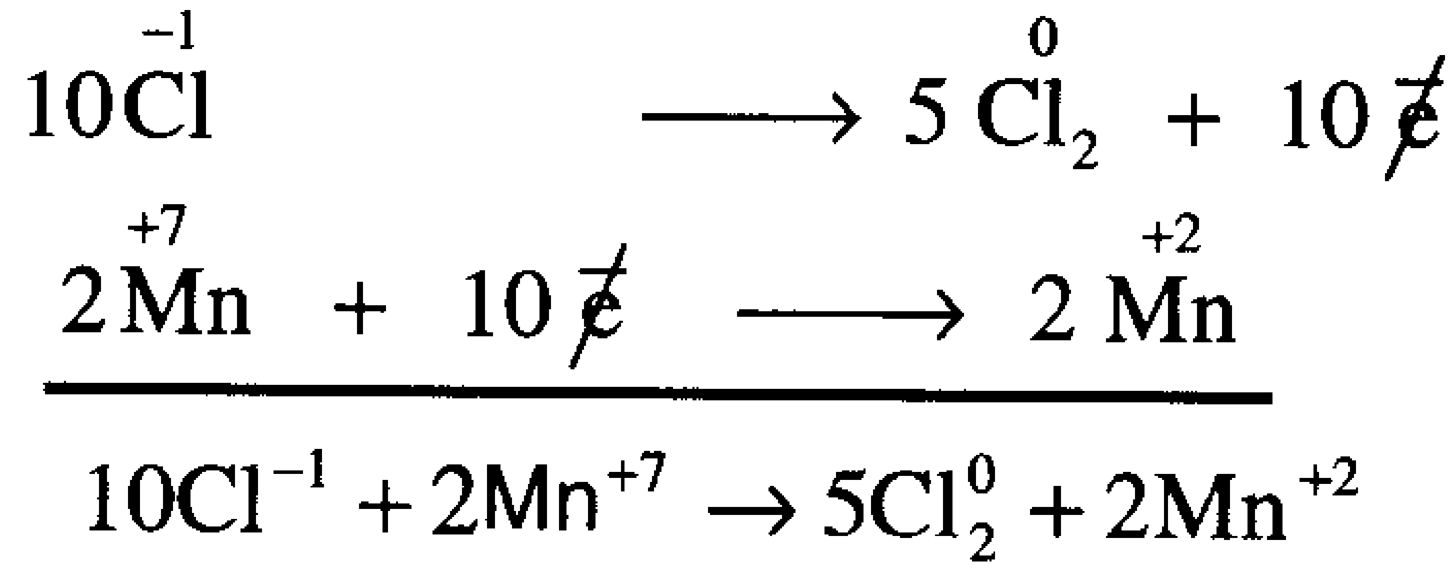
$$2\overset{-1}{Cl} \longrightarrow \overset{0}{Cl_2} + 2\,\bar{e}$$

معادلة الاختزال



$$\overset{+7}{Mn} + 5\,\bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{Mn}$$

بضرب معادلة الأكسدة في × 5 ومعادلة الاختزال في × 2 يتساوى عدد الإلكترونات المفقودة والمكتسبة وتكتب نصفي التفاعل على النحو الآتي

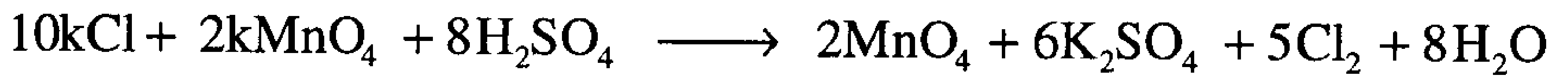


$$10\overset{-1}{Cl} \longrightarrow 5\overset{0}{Cl_2} + 10\not{e}$$

$$2\overset{+7}{Mn} + 10\not{e} \longrightarrow 2\overset{+2}{Mn}$$

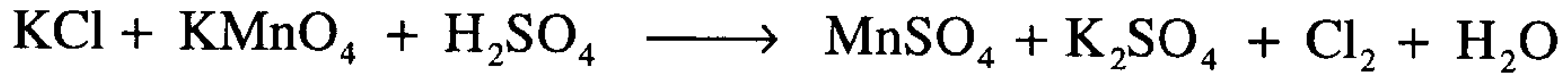
$$10Cl^{-1} + 2Mn^{+7} \rightarrow 5Cl_2^0 + 2Mn^{+2}$$

بـــالتفتيش نجـــد 12 K جهـــة اليسار تتعادل مـــع $6K_2SO_4$ جـــــهة اليميـــن ونجـــد 8 مجموعات كبريتات (SO_4) جهة اليمين نتجت من $8H_2SO_4$ جهة اليسار وتكون المعادلة النهائية .



$$10kCl + 2kMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 2MnO_4 + 6K_2SO_4 + 5Cl_2 + 8H_2O$$

ب. طريقة الأيون_ إلكترون.



$$KCl + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + Cl_2 + H_2O$$

يمكن كتابة الهيكل الجزئي للمعادلة كما يلي

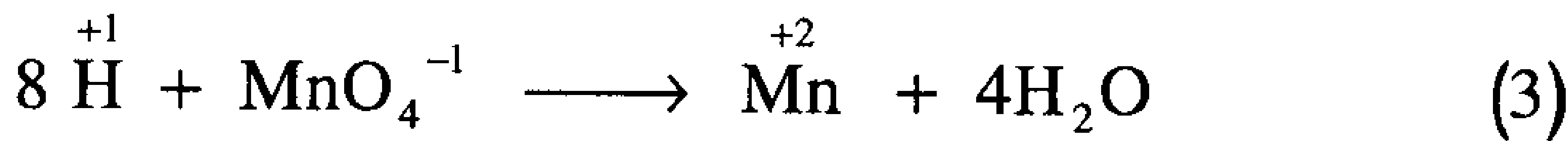


$$(MnO_4)^{-1} \longrightarrow \overset{+2}{Mn} \qquad (1)$$



$$\overset{-1}{Cl} \longrightarrow Cl_2 \qquad (2)$$

تتطلب المعادلة (1) إضافة $4\ H_2O$ للطرف الأيمن لتتوازن مع ذرات الأكسجين ثم إضافة $8\ \overset{+1}{H}$ للطرف الأيسر لتتوازن ذرات الهيدروجين أما المعادلة (2) تـوزن بالطريقة التقليدية بإضافة عدد 2 للطرف الأيسر بذلك تصبح المعادلتان



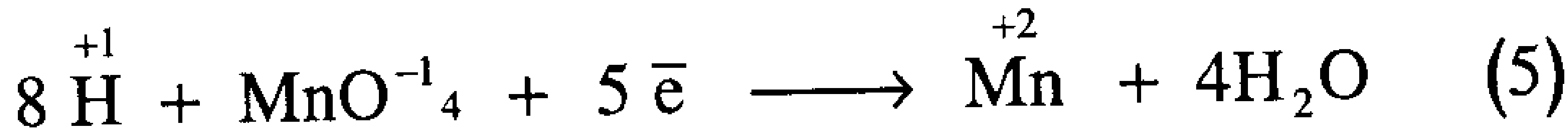
$$8\overset{+1}{H} + MnO_4^{-1} \longrightarrow \overset{+2}{Mn} + 4H_2O \qquad (3)$$



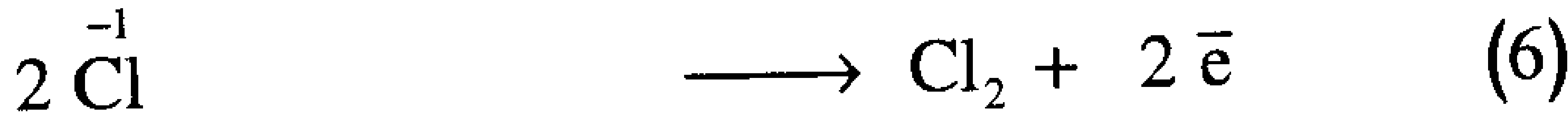
$$2\overset{-1}{Cl} \longrightarrow Cl_2 \qquad (4)$$

بالنظر إلى الشحنات الموجودة على طرفي كلا المعادلتين نلاحظ المعادلـــة (3) الشحنة الموجودة على الطرف الأيسر يساوي +7 بينما الطرف الأيمن عليه شـــحنة قدرها +2 إذا يلزم إضافة $5\ \bar{e}$ إلى الطرف الأيسر بينمـــا الشـــحنة النهائيـــة فـــي

المعادلة (4) تساوي 2- وفي الطرف الأيمن صفر لذا يلزم إضافة $2\bar{e}$ للطرف الأيمن للمعادلة (4).

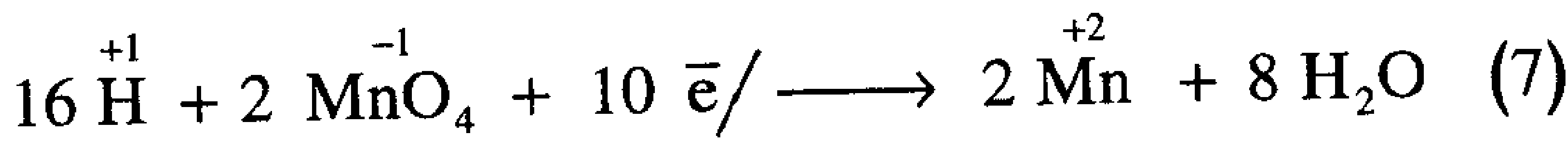


$$8\overset{+1}{H} + MnO^{-1}{}_4 + 5\bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{Mn} + 4H_2O \quad (5)$$

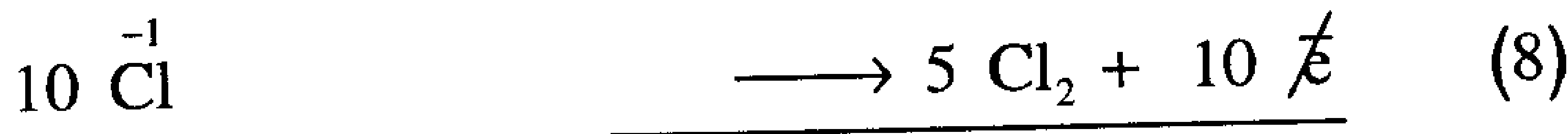


$$2\overset{-1}{Cl} \longrightarrow Cl_2 + 2\bar{e} \quad (6)$$

يتضح أن معامل الضرب هو 2 للمعادلة (5) ، 5 للمعادلة (6) بحيث يصبح عدد الإلكترونات المفقودة مساويا لعدد الإلكترونات المكتسبة في نصفي التفاعل.



$$16\overset{+1}{H} + 2\overset{-1}{MnO_4} + 10\bar{e} \longrightarrow 2\overset{+2}{Mn} + 8H_2O \quad (7)$$



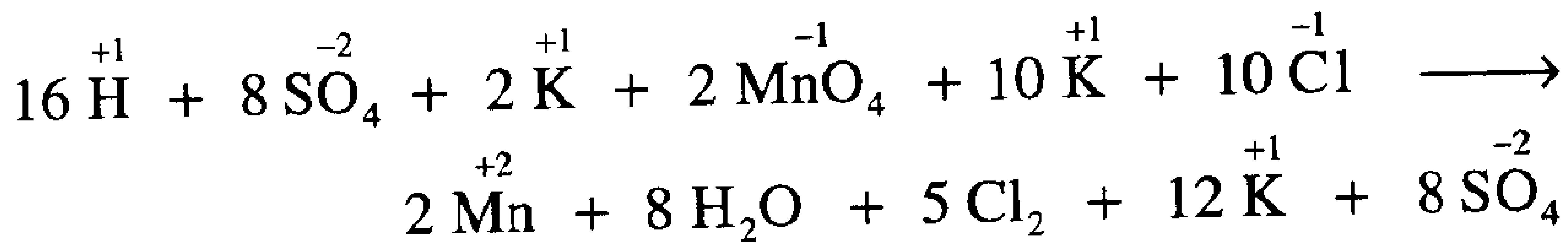
$$10\overset{-1}{Cl} \longrightarrow 5Cl_2 + 10\bar{e} \quad (8)$$

وبالجمع



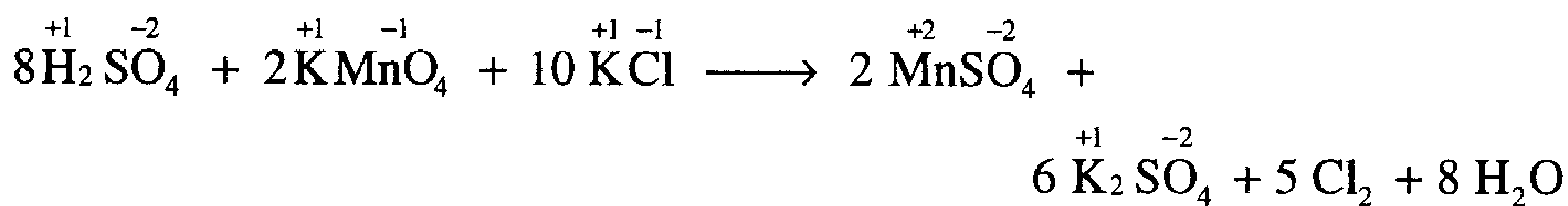
$$16\overset{+1}{H} + 2\overset{-1}{MnO_4} + 10\overset{-1}{Cl} \longrightarrow 2\overset{+2}{Mn} + 8H_2O + 5Cl_2$$

وحيث ان وجود $\overset{+1}{H}$ يضاف على هيئة H_2SO_4 فإن $16\overset{+1}{H}$ تعني وجود 8 مجموعات SO_4^{-2} في كل طرف من طرفي المعادلة النهائية كذلك وجود $2\overset{-1}{MnO_4}$ ، $10\overset{-1}{Cl}$ في الطرف الأيسر فإنه يضاف على صورة $2KMnO_4$ ، 10 KCl لكي تتساوى ذرات $\overset{+1}{K}$ ، $\overset{-1}{Cl}$ في الطرفين وتصبح المعادلة النهائية



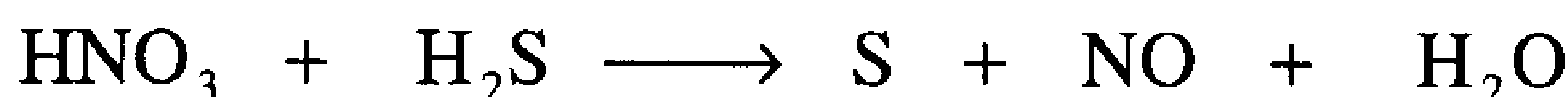
$$16\overset{+1}{H} + 8\overset{-2}{SO_4} + 2\overset{+1}{K} + 2\overset{-1}{MnO_4} + 10\overset{+1}{K} + 10\overset{-1}{Cl} \longrightarrow 2\overset{+2}{Mn} + 8H_2O + 5Cl_2 + 12\overset{+1}{K} + 8\overset{-2}{SO_4}$$

ويتضح أن المركبات الكيميائية المتكونة نتيجة تجمع كل زوج من الأيونات في الطرف الأيسر هي H_2SO_4 ، $KMnO_4$ ، KCl ويمكن لأزواج الأيونات في الطرف الأيمن من المعادلة النهائية أن تتجمع لتدل على أن تبخر المحلول بعد انتهاء التفاعل يؤدي إلى تبلور كل من K_2SO_4 ، $MnSO_4$ وتصبح المعادلة



$$8\overset{+1}{H_2}\overset{-2}{SO_4} + 2\overset{+1}{K}\overset{-1}{MnO_4} + 10\overset{+1}{K}\overset{-1}{Cl} \longrightarrow 2\overset{+2}{Mn}\overset{-2}{SO_4} + 6\overset{+1}{K_2}\overset{-2}{SO_4} + 5\,Cl_2 + 8\,H_2O$$

(3) تفاعل حمض النيتريك مع كبريتيد الهيدروجين لإنتاج الكبريت وأكسيد النيتريك والماء



$$HNO_3 + H_2S \longrightarrow S + NO + H_2O$$

بطريقة

أ. التغير في رقم التأكسد ، ب. الأيون إلكترون

أ. طريقة التغير في رقم التأكسد

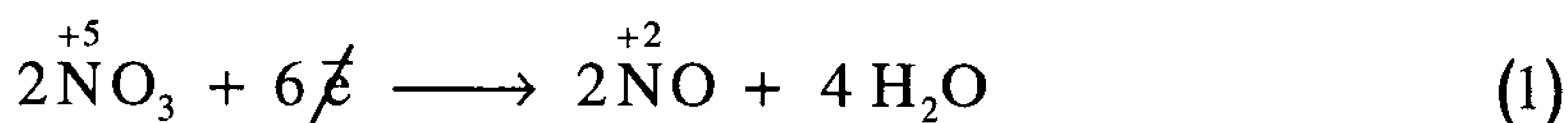


المعادلة الجزيئية للأكسدة $\overset{+5}{N}O_3 + 3\,\bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{N}O + 2\,H_2O$

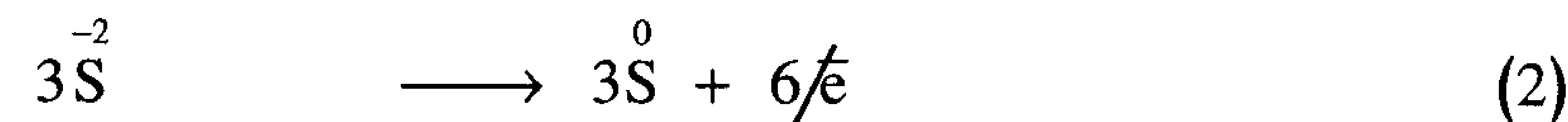


المعادلة الجزيئية للاختزال $\overset{-2}{S} \longrightarrow \overset{0}{S} + 2\,\bar{e}$

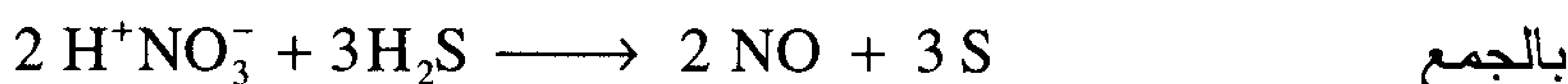
لاحظ أن حالة التأكسد للنيتروجين تتغير من $(+5)$ في الأيـــون (NO_3^-) إلـــى $(+2)$ في المركب أكسيد النيتريك (NO) وتتغير حالة التأكسد للكبريت (S) مـــن (-2) في كبريتيد الهيدروجين (H_2S) إلى صفر في الكبريت (S) ولكي تتســاوى عدد الإلكترونات المفقودة مع عدد الإلكترونات المكتسبة يلزم ضرب المعادلـــة (1) في 2 والمعادلة (2) في 3.



$$2\overset{+5}{N}O_3 + 6\not{e} \longrightarrow 2\overset{+2}{N}O + 4\,H_2O \qquad (1)$$

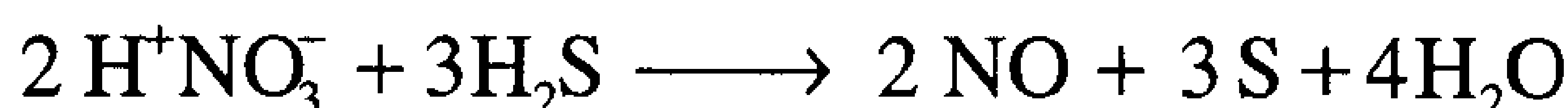


$$3\overset{-2}{S} \longrightarrow 3\overset{0}{S} + 6\not{e} \qquad (2)$$



بالجمع $2\,H^+NO_3^- + 3H_2S \longrightarrow 2\,NO + 3\,S$

بالتفتيش هناك 8 ذرات هيدروجين (H) في الطرف الأيسر من المعادلة تلـــزم لتكوين $(4H_2O)$ على الطرف الأيمن من المعادلة وبدأ تكون الصـــورة النهائيـــة للمعادلة .



$$2\,H^+NO_3^- + 3H_2S \longrightarrow 2\,NO + 3\,S + 4H_2O$$

ب. طريقة الأيون – إلكترون



$$H^+NO_3^- + H_2S \longrightarrow NO + S + H_2O$$

يمكن كتابة الهيكل الجزئي للمعادلات كالآتي

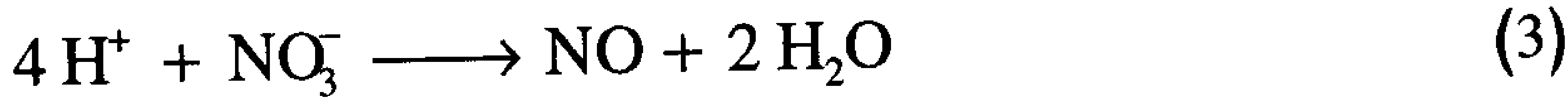


$$NO_3^- \longrightarrow NO \qquad (1)$$



$$H_2S \longrightarrow S \qquad (2)$$

في المعادلة (1) يضاف $(2\,H_2O)$ إلى الطرف الأيمن لموازنة ذرات الأكسجين ويضاف $(4\,H^+)$ للطرف الأيسر لموازنة ذرات الهيدروجين والمعادلة (2) إضافة $(2\,H^+)$ للطرف الأيمن.

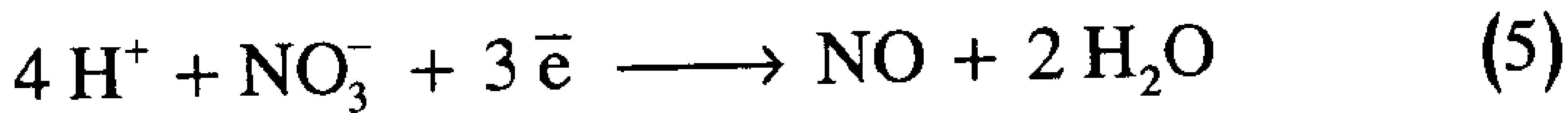


$$4\,H^+ + NO_3^- \longrightarrow NO + 2\,H_2O \qquad (3)$$

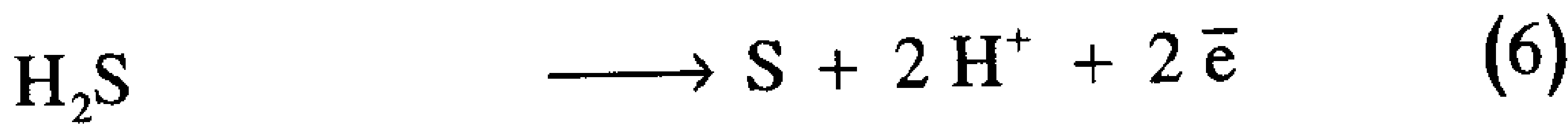


$$H_2S \longrightarrow S + 2\,H^+ \qquad (4)$$

في المعادلة (3) تكون الشحنة النهائية على الطرف الأيسر $(+3)$ وعلى الطرف الأيمن تساوي صفرا لذلك يلزم إضافة $(3\,\bar{e})$ إلى الطرف الأيسر وفي المعادلة (4) نجد الشحنة النهائية على الطرف الأيسر تساوي صفرا وعلى الطرف الأيمن $(+2)$ لذلك يلزم إضافة $(2\,\bar{e})$ إلى الطرف الأيمن.



$$4\,H^+ + NO_3^- + 3\,\bar{e} \longrightarrow NO + 2\,H_2O \qquad (5)$$



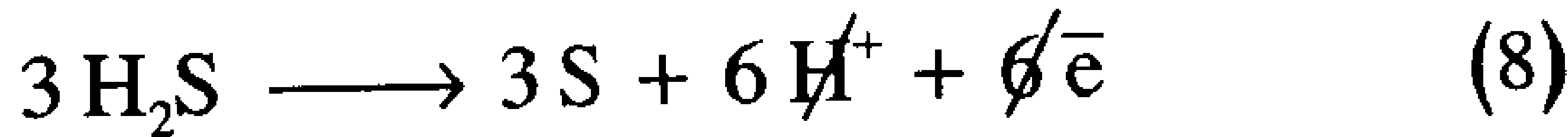
$$H_2S \longrightarrow S + 2\,H^+ + 2\,\bar{e} \qquad (6)$$

بضرب المعادلة (5) في 2 والمعادلة (6) في 3

2



$$8\,H^+ + 2\,NO_3^- + 6\,\bar{e} \longrightarrow 2NO + 4\,H_2O \qquad (7)$$



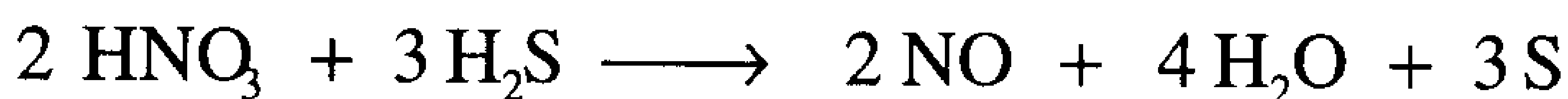
$$3\,H_2S \longrightarrow 3\,S + 6\,H^+ + 6\,\bar{e} \qquad (8)$$

بالجمع



$$2\,H^+ + 2\,NO_3^- + 3\,H_2S \longrightarrow 2\,NO + 4\,H_2O + 3\,S$$

وتبين هذه المعادلة كل الأيونات والمركبات المتفاعلة في الصورة المناسبة لـــها. وتكون المعادلة غير الأيونية النهائية.



$$2\,HNO_3 + 3\,H_2S \longrightarrow 2\,NO + 4\,H_2O + 3\,S$$

B . تفاعلات الأكسدة والاختزال في وسط قاعدي

نستخدم H_2O وأيون الهيدروكسيد $(\overset{-1}{OH})$ لإتمام الموازنة ماديا ونتبع الخطوات الآتية:

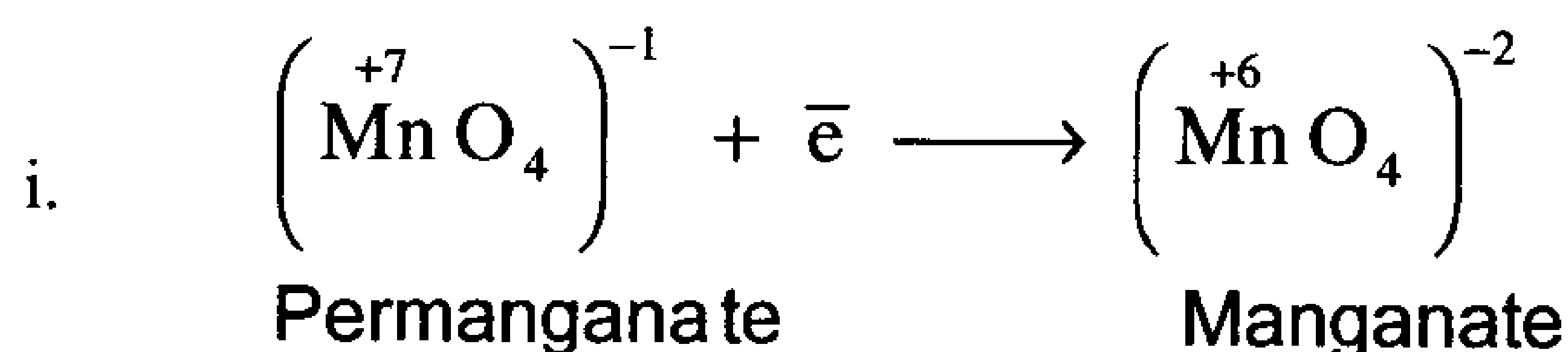
i. نوازن التفاعل كما لو كان يحدث في وسط حمضي

ii. نجري تحويل التفاعل إلى الوسط القاعدي بإضافة أيون هيدروكسيد واحد $(\overset{-1}{OH})$ لطرفي المعادلة مقابل كل $(\overset{+1}{H})$ يجب حذفه.

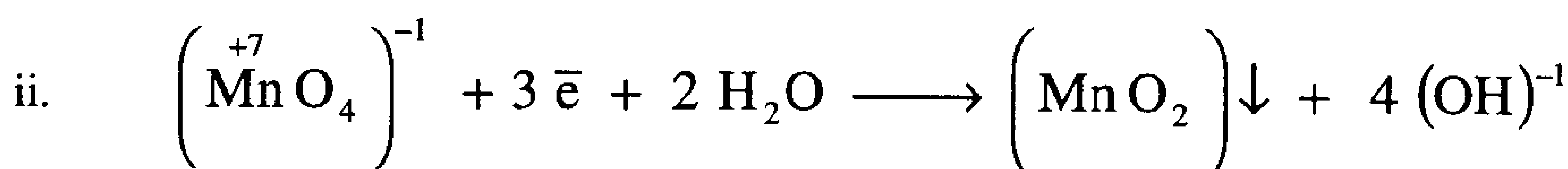
iii. ثم أخيرا نوازن الشحنات بإضافة إلكترونات

مع ملاحظة:

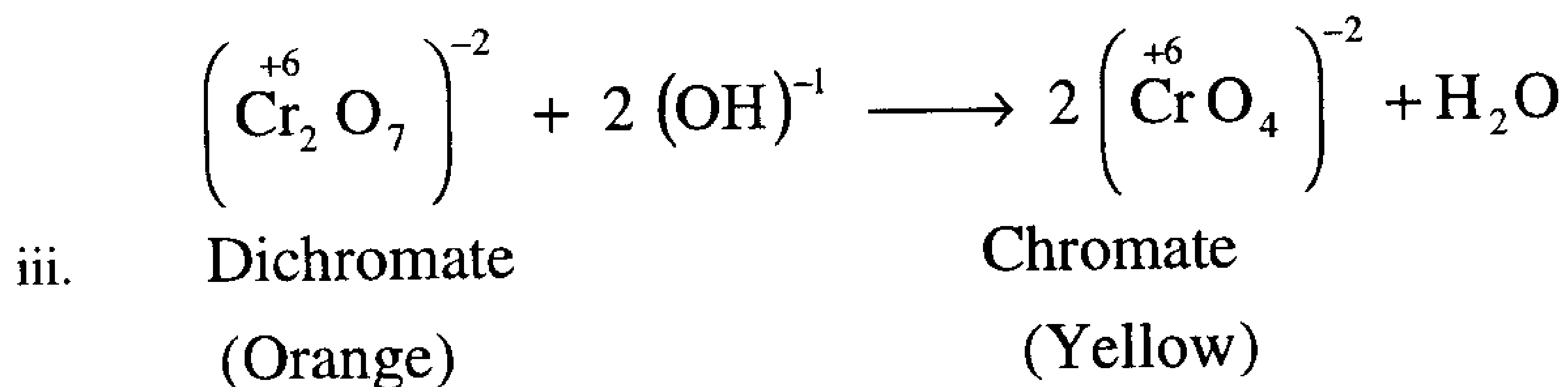
يختزل أيون البرمنجنات $\left(\overset{+7}{Mn}O_4\right)^{-1}$ أما إلى أيـــون منجنـــات $\left(\overset{+6}{Mn}O_4\right)^{-2}$ أو ثاني أكسيد المنجنيز $\overset{+4}{Mn}O_2$ ويختزل أيون ثنائي الكرومات $(Cr_2O_7)^{-2}$ إلى أيـون كرومات وأيون الكرومات إلى كروميت كالأتي



i. $$\left(\overset{+7}{Mn}O_4\right)^{-1} + \bar{e} \longrightarrow \left(\overset{+6}{Mn}O_4\right)^{-2}$$

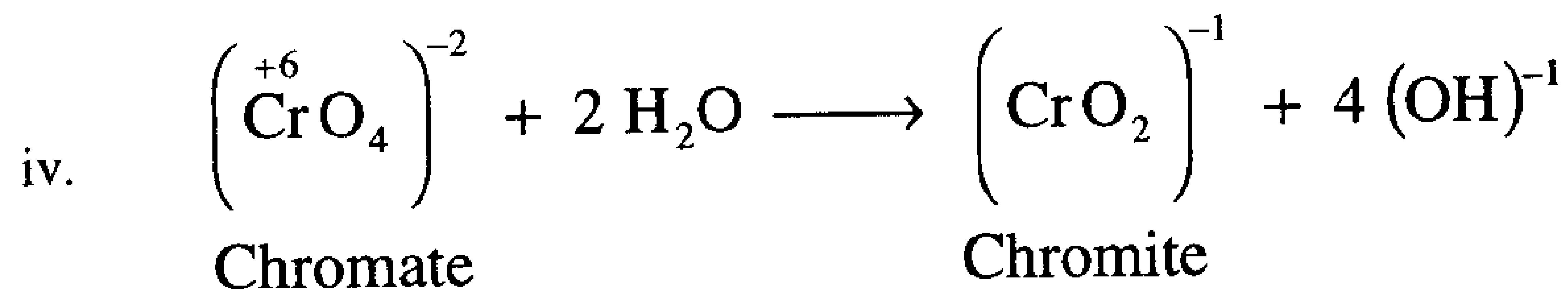


ii. $$\left(\overset{+7}{Mn}O_4\right)^{-1} + 3\,\bar{e} + 2\,H_2O \longrightarrow \left(MnO_2\right)\downarrow + 4\,(OH)^{-1}$$



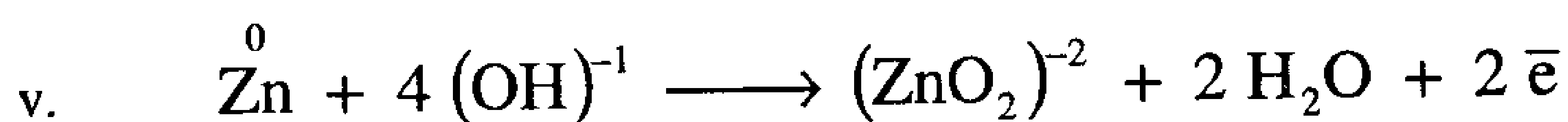
iii. $\left(\overset{+6}{Cr_2}O_7\right)^{-2} + 2\,(OH)^{-1} \longrightarrow 2\left(\overset{+6}{Cr}O_4\right)^{-2} + H_2O$

Dichromate (Orange) — Chromate (Yellow)

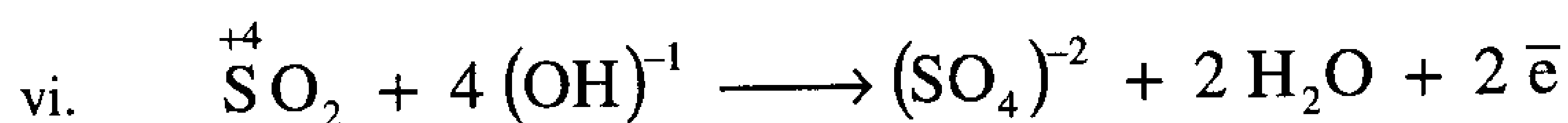


iv. $\left(\overset{+6}{Cr}O_4\right)^{-2} + 2\,H_2O \longrightarrow \left(CrO_2\right)^{-1} + 4\,(OH)^{-1}$

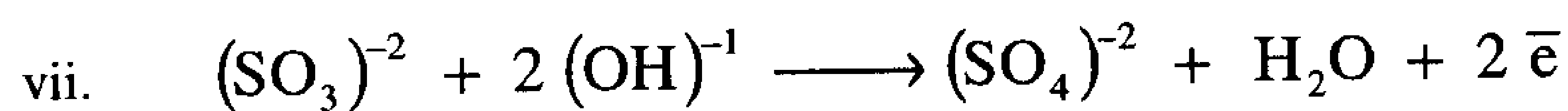
Chromate — Chromite



v. $\overset{0}{Zn} + 4\,(OH)^{-1} \longrightarrow (ZnO_2)^{-2} + 2\,H_2O + 2\,\overline{e}$



vi. $\overset{+4}{S}O_2 + 4\,(OH)^{-1} \longrightarrow (SO_4)^{-2} + 2\,H_2O + 2\,\overline{e}$

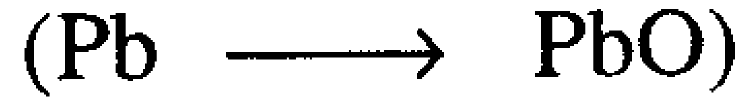


vii. $(SO_3)^{-2} + 2\,(OH)^{-1} \longrightarrow (SO_4)^{-2} + H_2O + 2\,\overline{e}$

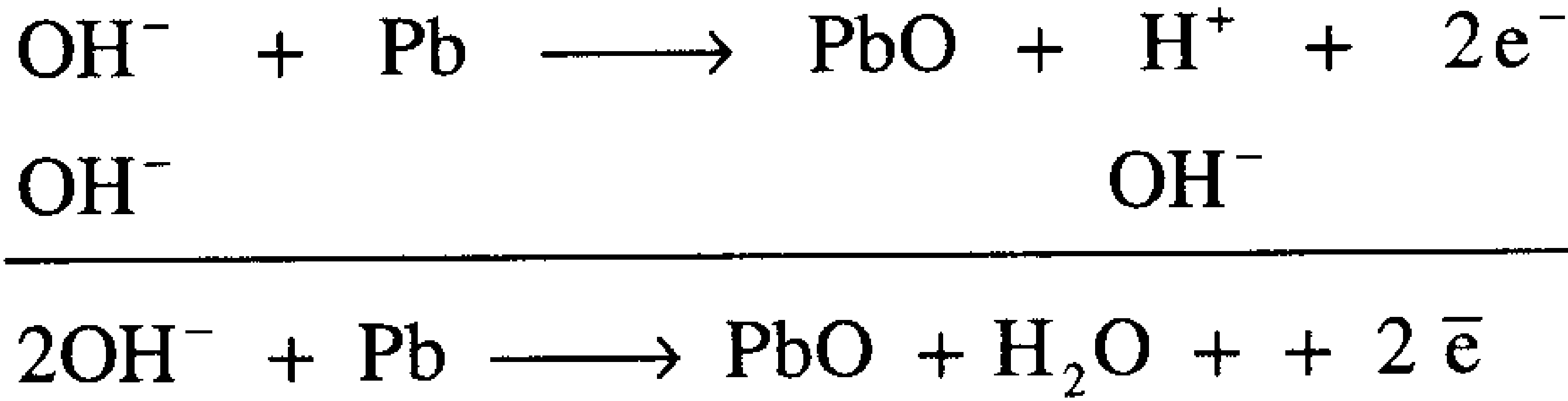
مسائل محلوله في تفاعلات الأكسدة والاختزال في وسط قاعدي

أمثلة:

(1) أوزن نصف معادلة التفاعل الآتي في وسط قاعدي بطريقة الأيون -إلكترون



$(Pb \longrightarrow PbO)$

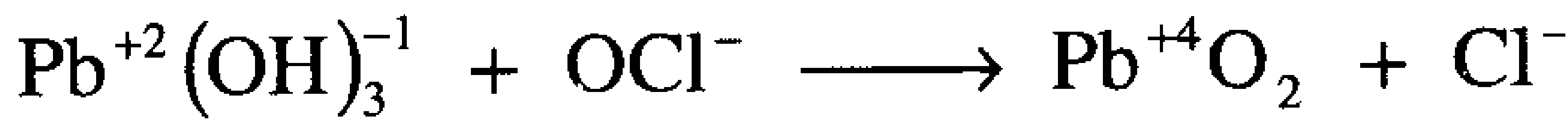


$$OH^- + Pb \longrightarrow PbO + H^+ + 2e^-$$
$$OH^- \qquad\qquad OH^-$$
$$2OH^- + Pb \longrightarrow PbO + H_2O + + 2\bar{e}$$

ولحذف $(H)^{+1}$ من جهة اليمين نضيف $(OH)^{-1}$ لكل طرف من طرفي المعادلة

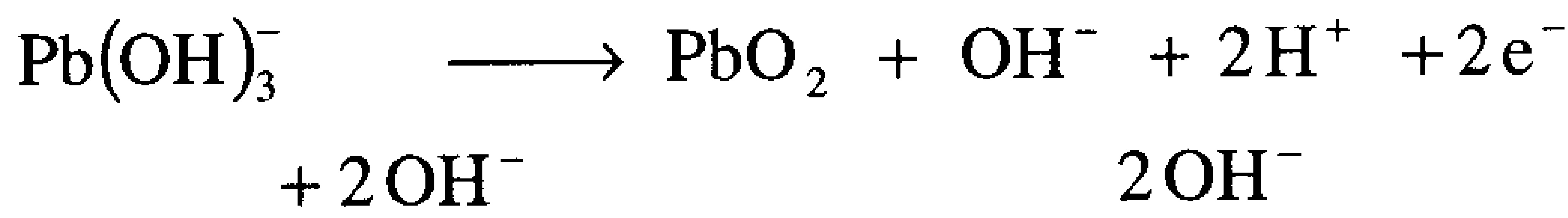
$$Pb + 2\,(OH)^{-1} \longrightarrow PbO + H_2O + 2\,\bar{e}$$

(2) أوزن المعادلة الآتية لأكسدة أيون البلامبايت (Plumbite ion) $Pb(OH)_3^{-1}$ إلى ثاني أكسيد الرصـــــاص (PbO_2) بواســطة أيــون الهيبوكلورايت في محلول قاعدي

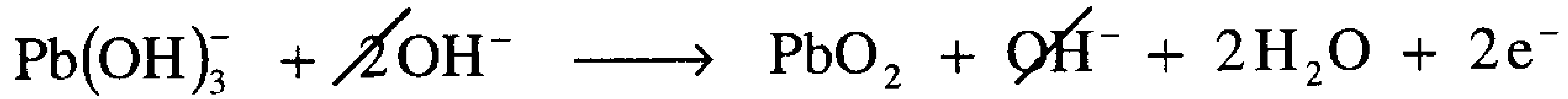


$$Pb^{+2}(OH)_3^{-1} + OCl^- \longrightarrow Pb^{+4}O_2 + Cl^-$$

نصف المعادلة الجزئية للأكسدة



$$Pb(OH)_3^- \longrightarrow PbO_2 + OH^- + 2H^+ + 2e^-$$
$$+2OH^- \qquad\qquad 2OH^-$$



$$Pb(OH)_3^- + \not{2}OH^- \longrightarrow PbO_2 + \not{O}H^- + 2H_2O + 2e^-$$



$$Pb(OH)_3^- + OH^- \longrightarrow PbO_2 + 2H_2O + 2e^- \qquad (2.1)$$

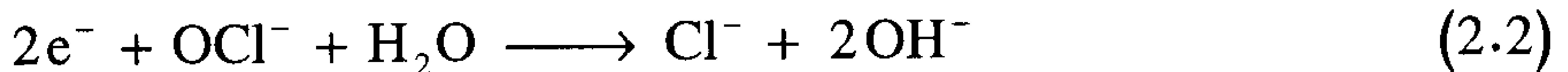
نصف المعادلة الجزئية للاختزال



$$H^+ + OCl^- \longrightarrow Cl^- + OH^-$$

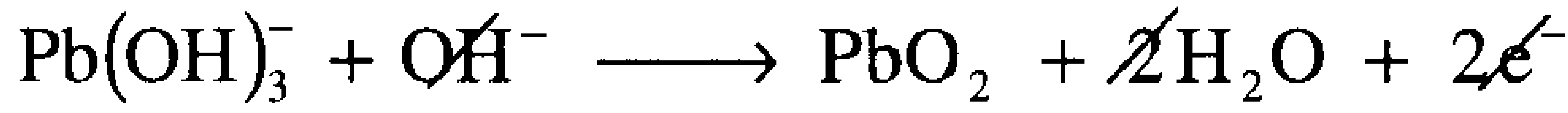


$$OH^- \qquad\qquad OH^-$$

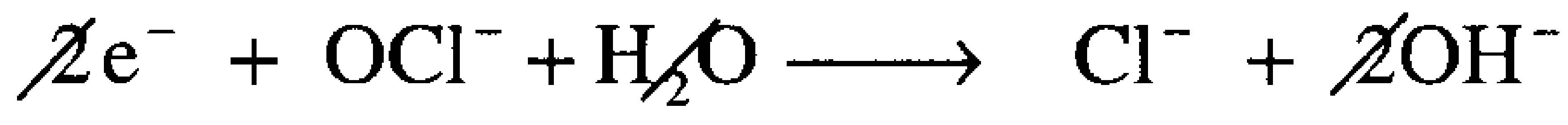


$$2e^- + OCl^- + H_2O \longrightarrow Cl^- + 2OH^- \qquad (2.2)$$

بجمع نصفي المعادلة (2.1) & (2.2) نحصل على المعادلة النهائية الآتية



$$Pb(OH)_3^- + OH^- \longrightarrow PbO_2 + 2H_2O + 2e^-$$



$$2e^- + OCl^- + H_2O \longrightarrow Cl^- + 2OH^-$$



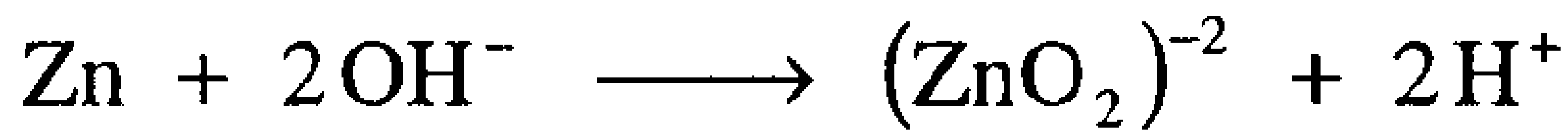
$$Pb(OH)_3^- + OCl^- \longrightarrow PbO_2 + Cl^- + H_2O + OH^-$$

(3) أكسدة الزنك (Zn) بواسطة كرومات البوتاسيوم في وسط قاعدي إلى أيون الزنكات $(ZnO_2)^{-2}$ وأيون الكروميت $(CrO_2)^-$ بطريقة الأيون إلكترون



$$Zn + CrO_4^- + OH^- \longrightarrow (ZnO_2)^{-2} + (CrO_2)^-$$

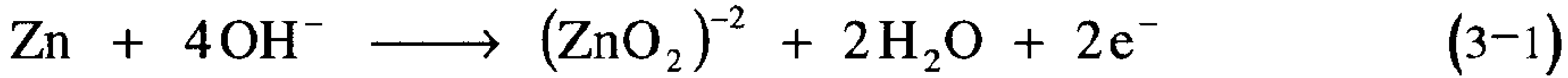
المعادلة الجزئية للأكسدة



$$Zn + 2OH^- \longrightarrow (ZnO_2)^{-2} + 2H^+$$



$$2OH^- \qquad\qquad 2OH^-$$



$$Zn + 4OH^- \longrightarrow (ZnO_2)^{-2} + 2H_2O + 2e^- \qquad (3-1)$$

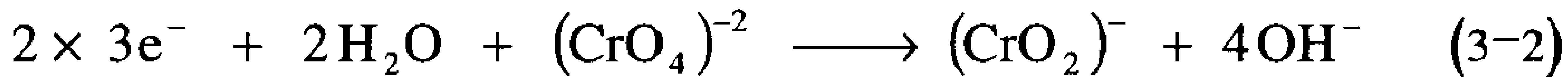
المعادلة الجزئية للاختزال



$$2H^+ + (CrO_4)^{-2} \longrightarrow (CrO_2)^- + 2OH^-$$

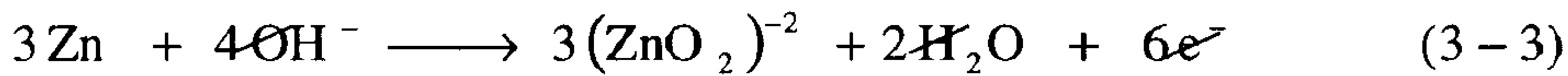


$$2OH^- \qquad\qquad 2OH^-$$

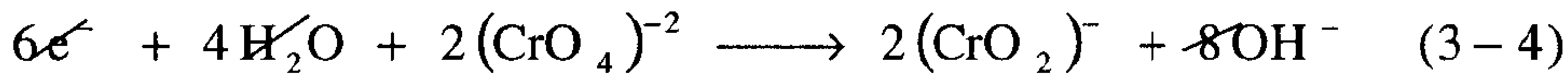


$$2 \times 3e^- + 2H_2O + (CrO_4)^{-2} \longrightarrow (CrO_2)^- + 4OH^- \qquad (3-2)$$

بمساواة عدد الإلكترونات في معادلة 3.1 بعدد الإلكترونات المفقودة في المعادلة 3.2 وذلك بضرب الأولى × 3 والثانية × 2 نجد أن

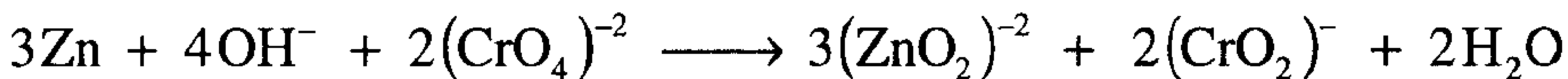


$$3Zn + 4OH^- \longrightarrow 3(ZnO_2)^{-2} + 2H_2O + 6e^- \qquad (3-3)$$



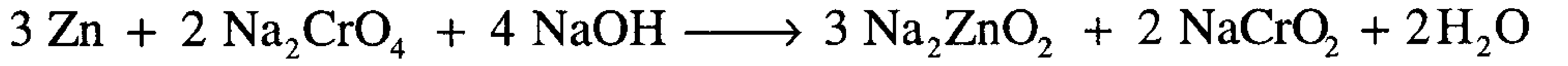
$$6e^- + 4H_2O + 2(CrO_4)^{-2} \longrightarrow 2(CrO_2)^- + 8OH^- \qquad (3-4)$$

بجمع المعادلتين (3-3)، (3-4) وتصفية التماثل في الجانبين نحصل على



$$3Zn + 4OH^- + 2(CrO_4)^{-2} \longrightarrow 3(ZnO_2)^{-2} + 2(CrO_2)^- + 2H_2O$$

وبتحويلها إلى معادلة جزئية نحصل على المعادلة الجزيئية النهاية



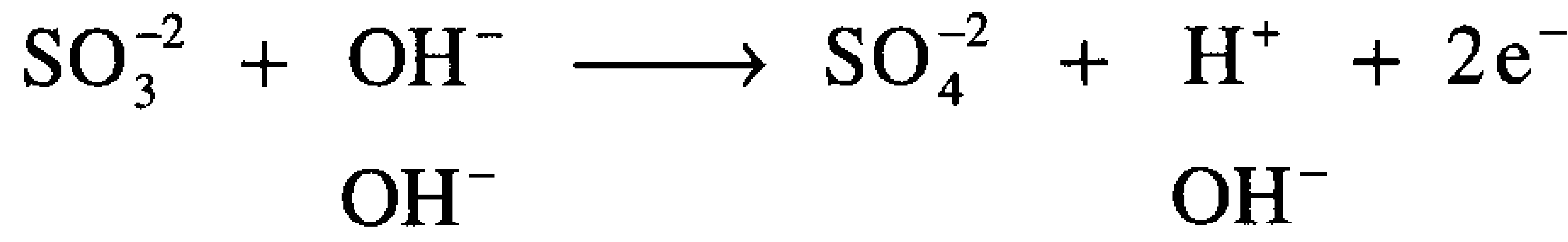
$$3\,Zn + 2\,Na_2CrO_4 + 4\,NaOH \longrightarrow 3\,Na_2ZnO_2 + 2\,NaCrO_2 + 2H_2O$$

(4) أكسدة K_2SO_3 إلى K_2SO_4 بواسطة $KMnO_4$ واختزالها إلى ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 في وسط قاعدي



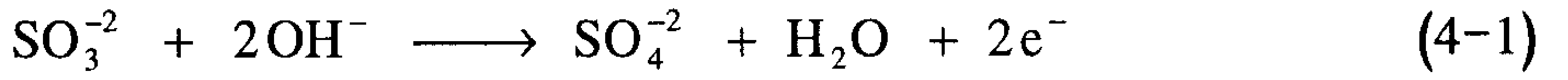
$$K_2SO_3 + KMnO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + MnO_2$$

المعادلة الجزئية للأكسدة



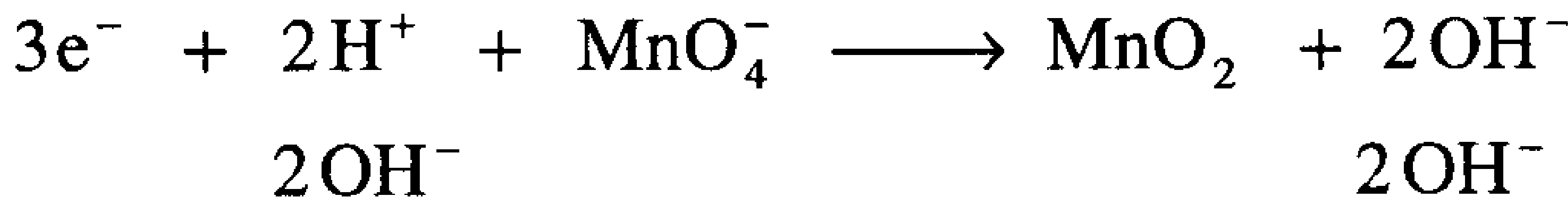
$$SO_3^{-2} + OH^- \longrightarrow SO_4^{-2} + H^+ + 2e^-$$

$$OH^- \qquad\qquad OH^-$$



$$SO_3^{-2} + 2OH^- \longrightarrow SO_4^{-2} + H_2O + 2e^- \qquad (4\text{-}1)$$

المعادلة الجزئية للاختزال



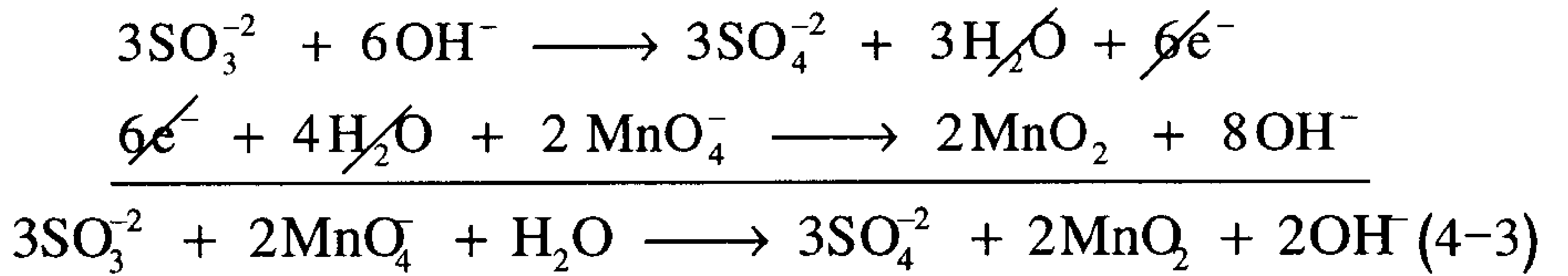
$$3e^- + 2H^+ + MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 2OH^-$$

$$2OH^- \qquad\qquad 2OH^-$$



$$3e^- + 2H_2O + MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 4OH^- \qquad (4\text{-}2)$$

بمساواة عدد الإلكترونات المكتسبة في المعادلة (4.1) مع عـــدد الإلكترونـــات المفقودة في المعادلة (4.2) نضرب الأولى ×3 والثانية ×2 نحصل على المعادلـــة (4.3) بعد حذف المتشابهات



$$3SO_3^{-2} + 6OH^- \longrightarrow 3SO_4^{-2} + 3H_2O + 6e^-$$

$$6e^- + 4H_2O + 2\,MnO_4^- \longrightarrow 2MnO_2 + 8OH^-$$

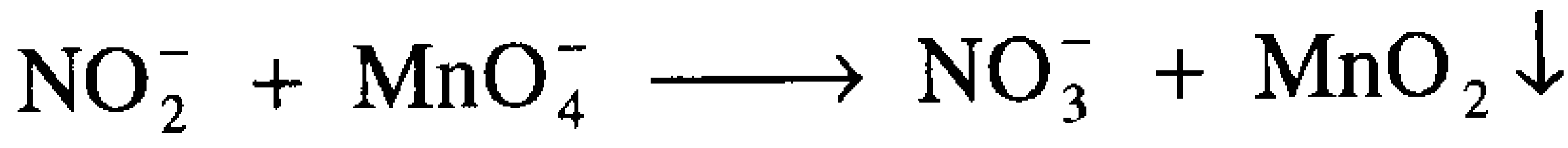
$$3SO_3^{-2} + 2MnO_4^- + H_2O \longrightarrow 3SO_4^{-2} + 2MnO_2 + 2OH^- \qquad (4\text{-}3)$$

وتكون المعادلة الجزئية النهائية

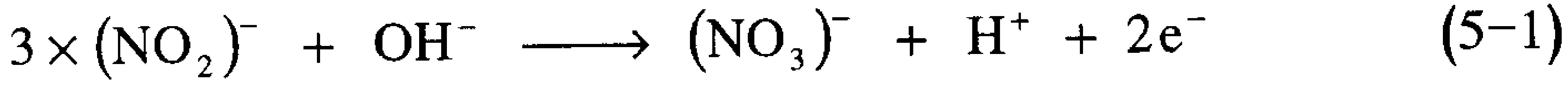


$$3\,K_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2O \longrightarrow 3K_2SO_4 + 2\,MnO_2 + 2KOH$$

(5) أكسدة مجموعة نيتريت $(NO_2)^-$ إلى نترات $(NO_3)^-$ بواسطة برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$ واختزالها إلى MnO_2 في وسط قاعدي



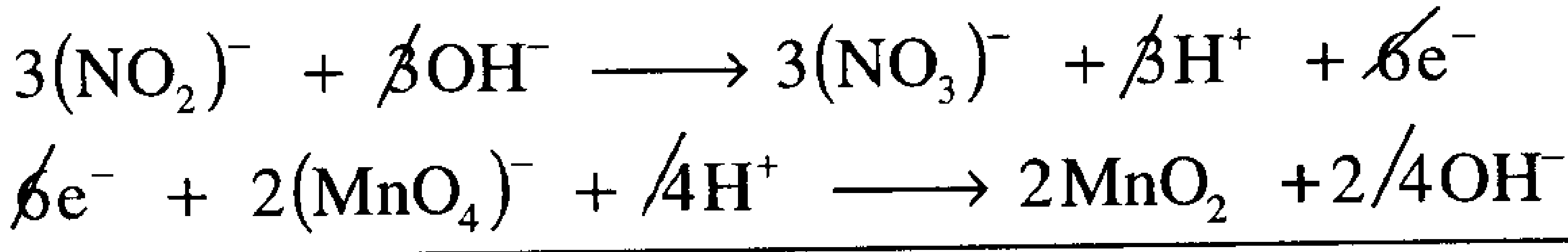
المعادلة الجزئية للأكسدة



المعادلة الجزئية للاختزال



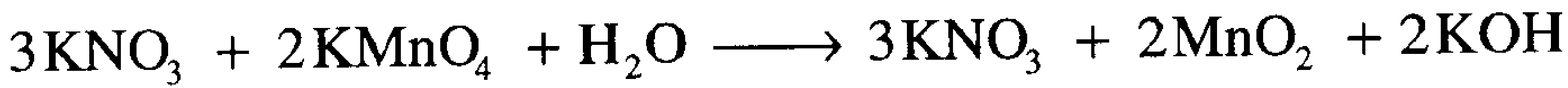
لمساواة عدد الإلكترونات المفقودة في المعادلة (5.1) مع عدد الإلكترونات المكتسبة في المعادلة (5.2) وذلك بضرب الأولى ×3 والثانية ×2 نحصل على المعادلتين



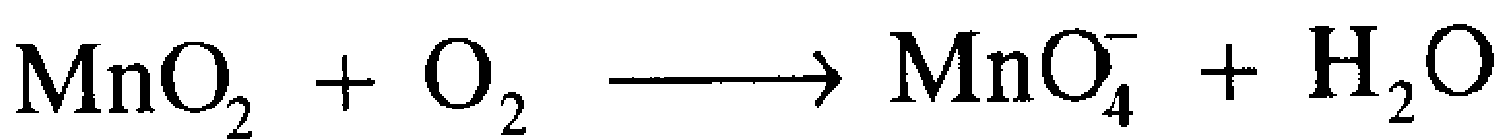
وبجمعهما وحذف المتشابهات من الطرفين نحصل على



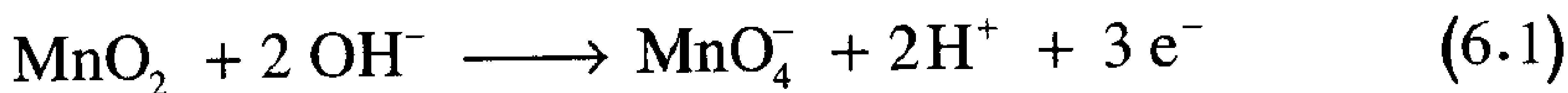
وتكون المعادلة الجزيئية النهائية



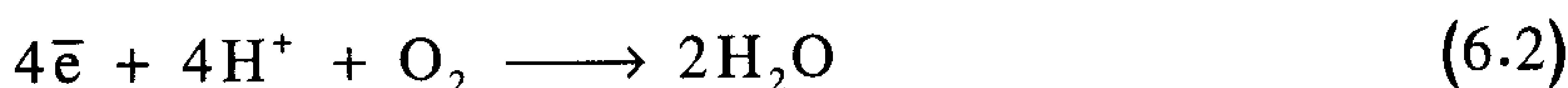
(6) أكسدة ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 إلى بيرمنجنـــات $(MnO_4)^-$ بواســطة الأكسجين (O_2) واختزاله إلى الماء في وسط قاعدي



المعادلة الجزئية للأكسدة

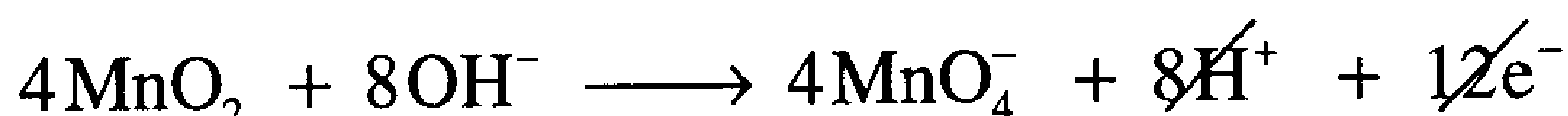


المعادلة الجزئية للاختزال

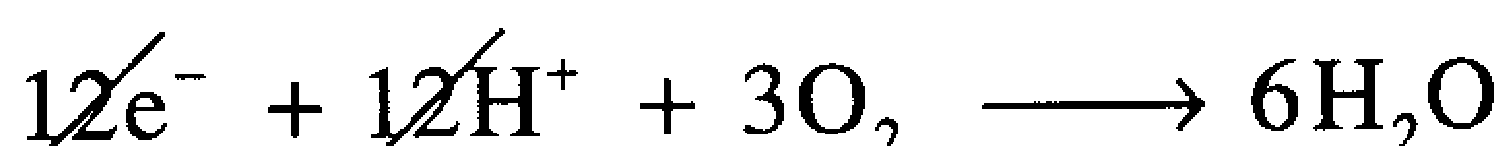


$$4\bar{e} + 4H^{+} + O_2 \longrightarrow 2H_2O \qquad (6.2)$$

لموازنة عدد الإلكترونات المفقودة والمكتسبة نضرب المعادلة الأولى×4 والمعادلة والثانية ×3

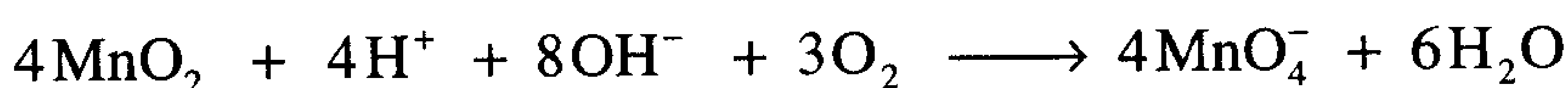


$$4MnO_2 + 8OH^{-} \longrightarrow 4MnO_4^{-} + 8H^{+} + 12e^{-}$$

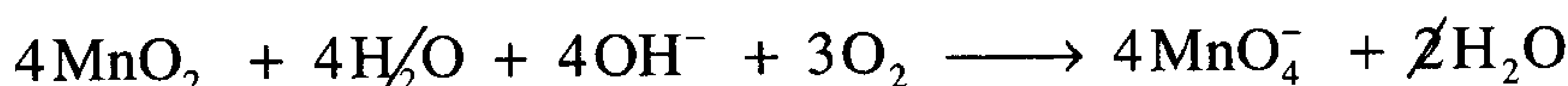


$$12e^{-} + 12H^{+} + 3O_2 \longrightarrow 6H_2O$$

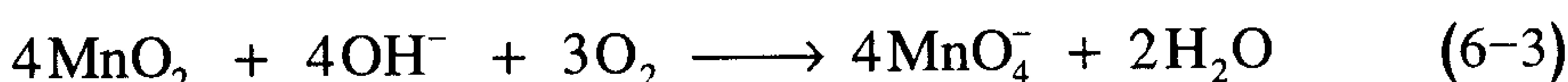
بحذف المتشابهات وجمع المعادلتين نحصل على المعادلة (6-3)



$$4MnO_2 + 4H^{+} + 8OH^{-} + 3O_2 \longrightarrow 4MnO_4^{-} + 6H_2O$$



$$4MnO_2 + 4H_2O + 4OH^{-} + 3O_2 \longrightarrow 4MnO_4^{-} + 2H_2O$$



$$4MnO_2 + 4OH^{-} + 3O_2 \longrightarrow 4MnO_4^{-} + 2H_2O \qquad (6-3)$$

المعادلة الجزيئية النهائية



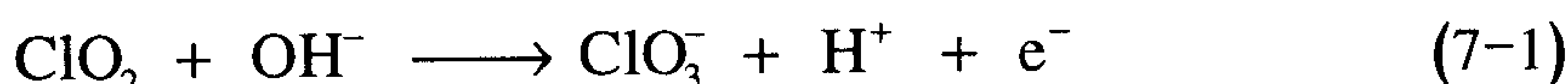
$$4\,MnO_2 + 4\,KOH + 3\,O_2 \longrightarrow 4\,KMnO + 2\,H_2O$$

(7) أكسدة ثاني أكسيد الكلور (ClO_2) إلى أيون الكلورات $(ClO_3)^{-}$ واختزالـــه إلى أيون كلوريت $(ClO_2)^{-}$ في وسط قاعدي



$$ClO_2 + OH^{-} \longrightarrow ClO_2^{-} + ClO_3^{-}$$

المعادلة الجزئية للأكسدة



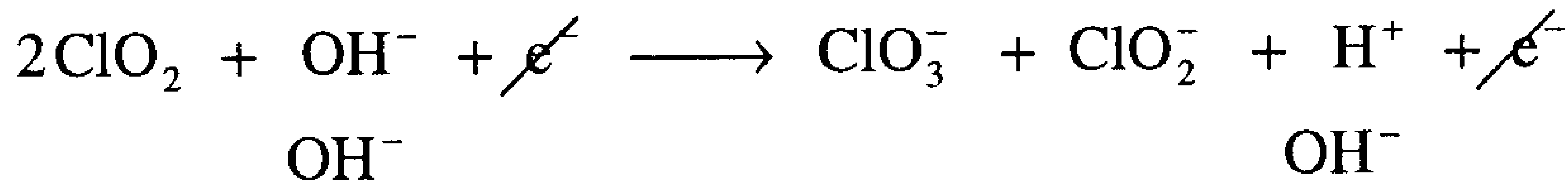
$$ClO_2 + OH^{-} \longrightarrow ClO_3^{-} + H^{+} + e^{-} \qquad (7-1)$$

المعادلة الجزئية للاختزال

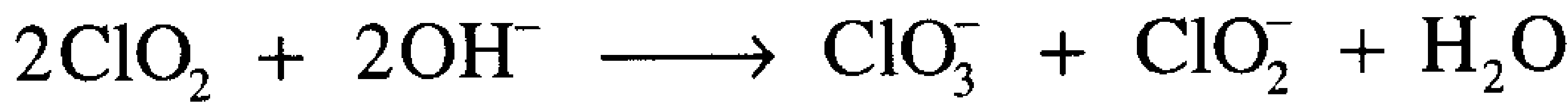


$$e^{-} + ClO_2 \longrightarrow ClO_2^{-} \qquad (7-2)$$

عدد الإلكترونات المفقودة في المعادلة (7-1) يساوي عدد الإلكترونات المكتسبة في (7-2) وبإضافة OH^{-} لطرفي المعادلة وبجمعهما وحذف المتشابهات نحصل على المعادلة الأيونية (7-3)

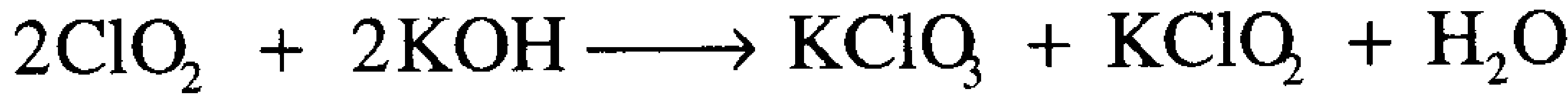


$$2ClO_2 + OH^- + \cancel{e^-} \longrightarrow ClO_3^- + ClO_2^- + H^+ + \cancel{e^-}$$
$$OH^- \qquad\qquad OH^-$$



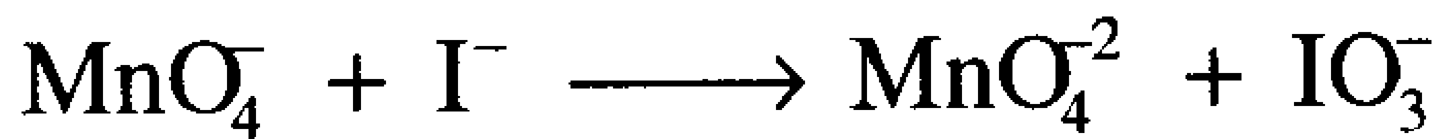
$$2ClO_2 + 2OH^- \longrightarrow ClO_3^- + ClO_2^- + H_2O$$

المعادلة الجزيئية النهائية



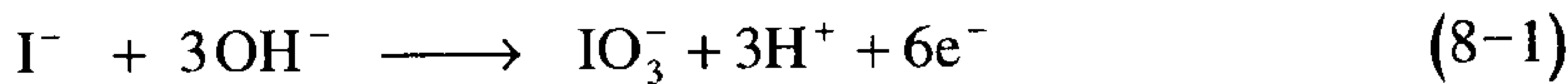
$$2ClO_2 + 2KOH \longrightarrow KClO_3 + KClO_2 + H_2O$$

(8) أكسدة أيون الأيوديد $(I)^-$ إلى أيودات $(IO_3)^-$ بواسطة أيون البرمنجنات $(MnO_4)^-$ واختزاله إلى أيون المنجنات $(MnO_4)^{-2}$ في وسط قاعدي



$$MnO_4^- + I^- \longrightarrow MnO_4^{-2} + IO_3^-$$

المعادلة الجزئية للأكسدة



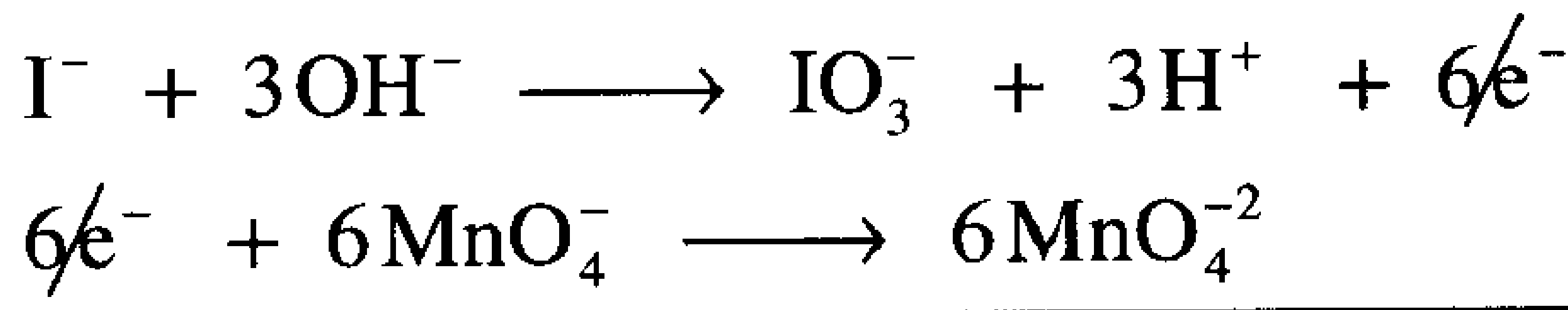
$$I^- + 3OH^- \longrightarrow IO_3^- + 3H^+ + 6e^- \qquad (8-1)$$

المعادلة الجزئية للاختزال



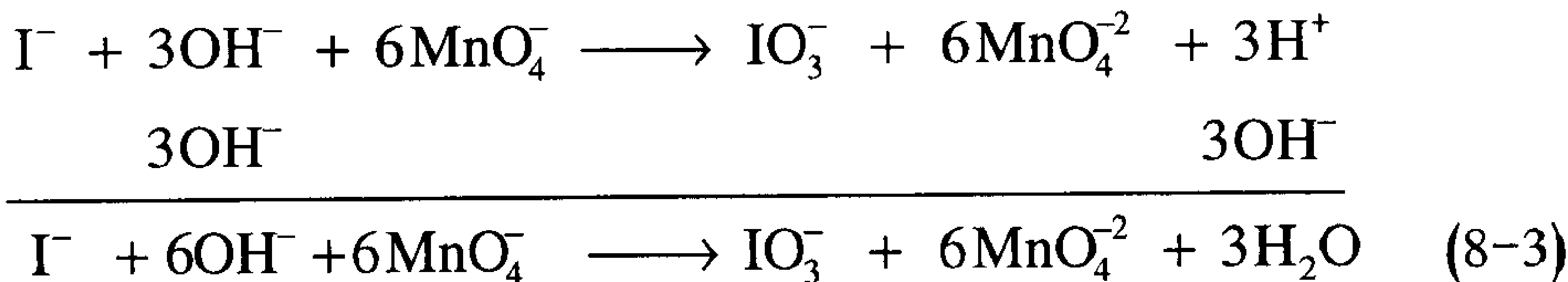
$$e^- + MnO_4^- \longrightarrow MnO_4^{-2} \qquad (8-2)$$

بمساواة عدد الإلكترونات في المعادلتين (8-1) & (8-2) بضرب الأولى ×1 والثانية ×6 نحصل على المعادلتين



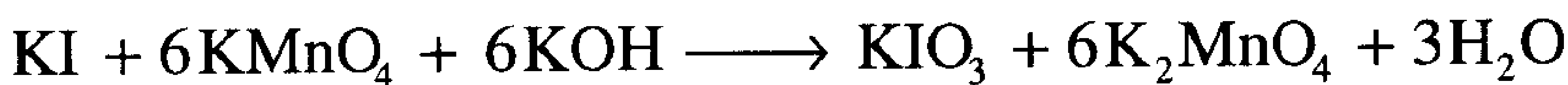
$$I^- + 3OH^- \longrightarrow IO_3^- + 3H^+ + \cancel{6e^-}$$
$$\cancel{6e^-} + 6MnO_4^- \longrightarrow 6MnO_4^{-2}$$

بجمعهما وإضافة $3OH^-$ للطرفين وحذف المتشابهات نحصل على المعادلة (8-3)



$$I^- + 3OH^- + 6MnO_4^- \longrightarrow IO_3^- + 6MnO_4^{-2} + 3H^+$$
$$3OH^- \qquad\qquad 3OH^-$$
$$I^- + 6OH^- + 6MnO_4^- \longrightarrow IO_3^- + 6MnO_4^{-2} + 3H_2O \qquad (8-3)$$

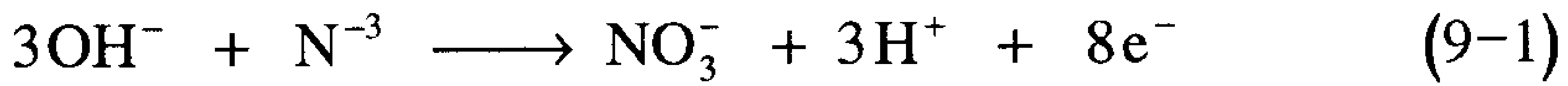
المعادلة الجزيئية النهائية



$$KI + 6KMnO_4 + 6KOH \longrightarrow KIO_3 + 6K_2MnO_4 + 3H_2O$$

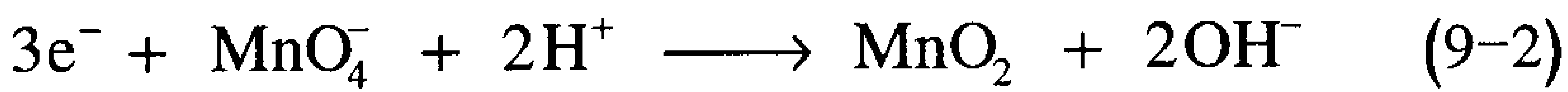
(9) أكسدة أيون النيتريد $(N)^{-3}$ إلى أيون نترات $(NO_3)^-$ بواسـطة أيـون البرمنجنات $(MnO_4)^-$ واختزالها إلى ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 فـي وسـط قاعدي

المعادلة الجزئية للأكسدة



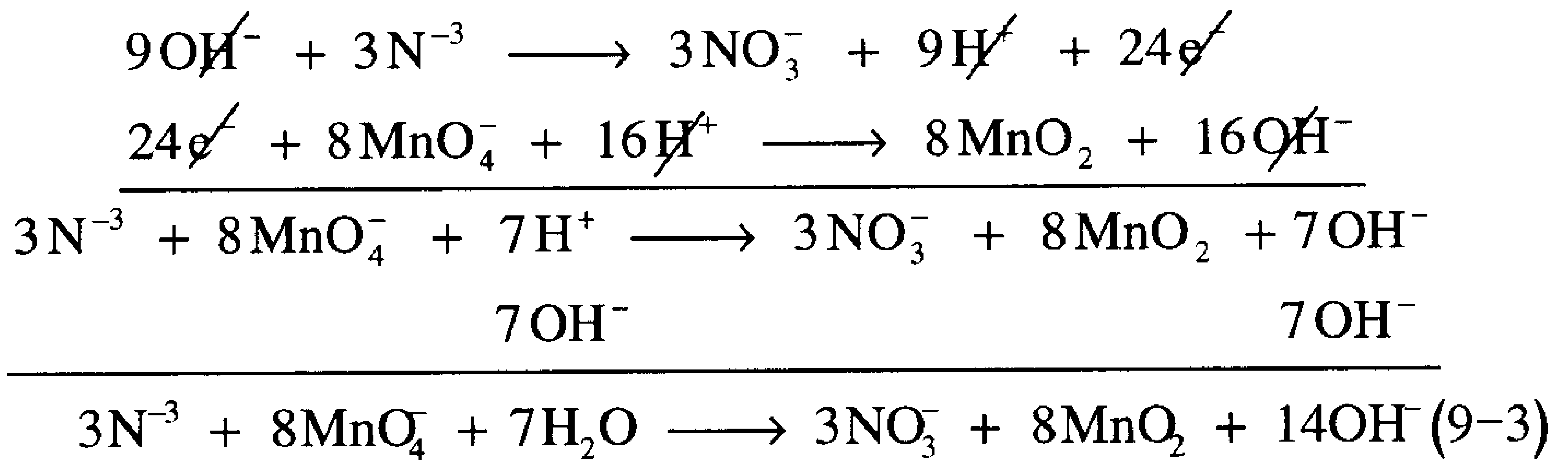
$$3OH^- + N^{-3} \longrightarrow NO_3^- + 3H^+ + 8e^- \qquad (9-1)$$

المعادلة الجزئية للاختزال



$$3e^- + MnO_4^- + 2H^+ \longrightarrow MnO_2 + 2OH^- \qquad (9-2)$$

بمسـاواة عدد الإلكترونات في المعادلتين (9-1) & (9-2) بضرب الأولى ×3 والثانية ×8 وجمعهما نحصل على المعادلة (9-3) بعد حذف المتشابهات وإضافـة $(7OH^-)$ لكلا الطرفين لمعادلة $(7H^+)$ جهة اليسار ونحصل على



$$9OH^- + 3N^{-3} \longrightarrow 3NO_3^- + 9H^+ + 24e^-$$

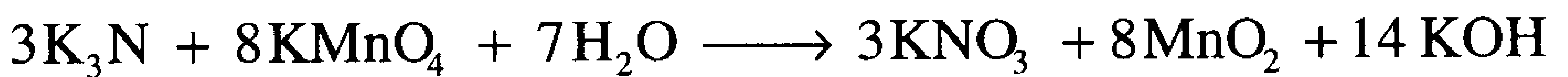
$$24e^- + 8MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 8MnO_2 + 16OH^-$$

$$3N^{-3} + 8MnO_4^- + 7H^+ \longrightarrow 3NO_3^- + 8MnO_2 + 7OH^-$$

$$7OH^- \qquad\qquad 7OH^-$$

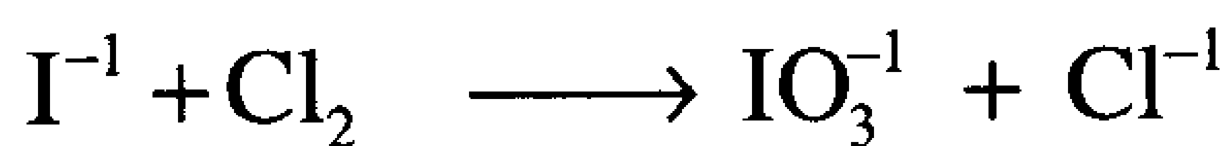
$$3N^{-3} + 8MnO_4^- + 7H_2O \longrightarrow 3NO_3^- + 8MnO_2 + 14OH^- \; (9-3)$$

المعادلة الجزيئية النهائية



$$3K_3N + 8KMnO_4 + 7H_2O \longrightarrow 3KNO_3 + 8MnO_2 + 14KOH$$

(10) أكسدة أيون الأيوديد $(I)^-$ إلى أيودات $(IO_3)^-$ بواسطة الكلور واختزاله إلـى أيون الكلوريد $(Cl)^-$ في وسط قاعدي



$$I^{-1} + Cl_2 \longrightarrow IO_3^{-1} + Cl^{-1}$$

المعادلة الجزئية للأكسدة



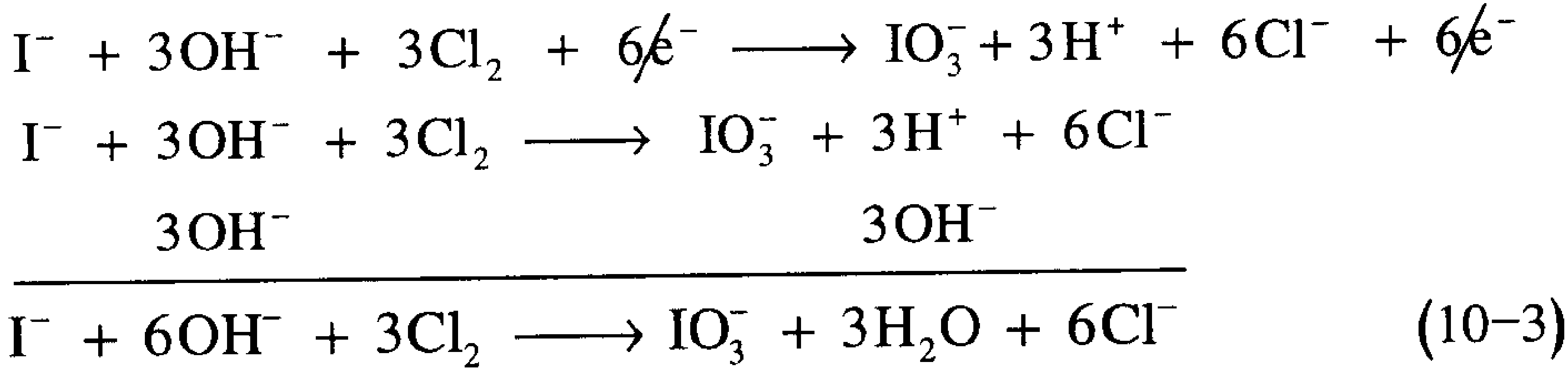
$$I^- + 3OH^- \longrightarrow IO_3^- + 3H^+ + 6e^- \qquad (10-1)$$

المعادلة الجزئية للاختزال



$$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^- \qquad (10-2)$$

لمساواة عـدد الإلكترونـات فـي المعـادلتين (10-1) & (10-2) نضـرب الأولى ×1 و نضرب الثانية ×3 وبجمعهما بعد حذف المتشابهات وبإضافـة $3OH^-$ نحصل على المعـادلة (10-3)



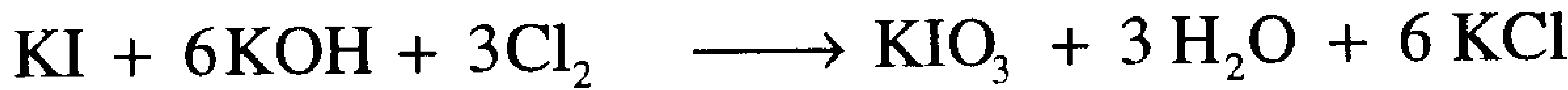
$$I^- + 3OH^- + 3Cl_2 + 6\cancel{e}^- \longrightarrow IO_3^- + 3H^+ + 6Cl^- + 6\cancel{e}^-$$

$$I^- + 3OH^- + 3Cl_2 \longrightarrow IO_3^- + 3H^+ + 6Cl^-$$

$$3OH^- \qquad\qquad 3OH^-$$

$$I^- + 6OH^- + 3Cl_2 \longrightarrow IO_3^- + 3H_2O + 6Cl^- \qquad (10-3)$$

المعادلة الجزيئية النهائية



$$KI + 6KOH + 3Cl_2 \longrightarrow KIO_3 + 3H_2O + 6KCl$$

(11) عندما يتم أكسدة أيـون اليوديـد (I^{-1}) إلـى يـود I_2 بواسـطة أيـون البرمنجنات $(MnO_4)^{-1}$ وتختزل البرمنجنات إلى ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 فـي وسط قاعدي



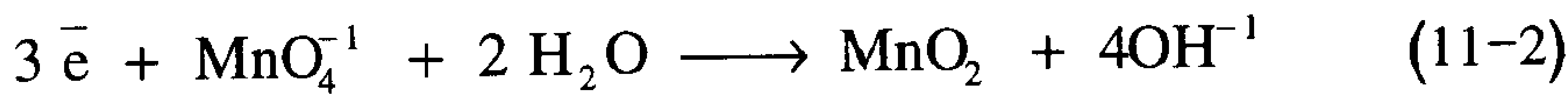
$$MnO_4^{-1} + I^{-1} \longrightarrow I_2 + MnO_2$$

المعادلة الجزيئية للأكسدة (11-1)



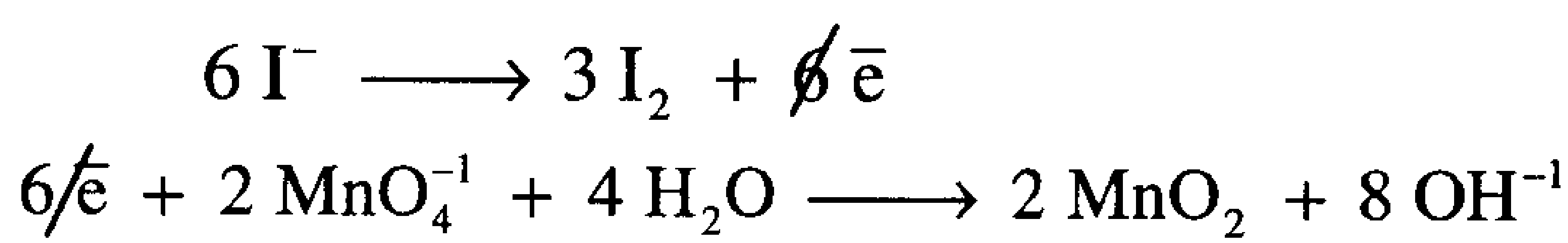
$$2I^{-1} \longrightarrow I_2^0 + 2\bar{e}$$

المعادلة الجزيئية للأختزال



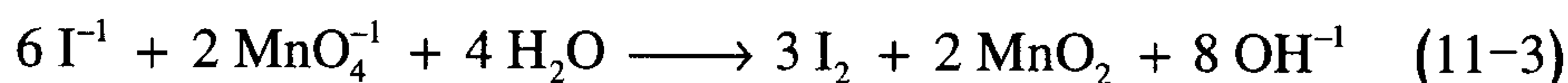
$$3\bar{e} + MnO_4^{-1} + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4OH^{-1} \qquad (11-2)$$

بمساواة عدد الإلكترونات في المعادلتين (11-1)&(11-2) نضرب المعادلة الأولى ×3 والثانية ×2 نحصل على المعادلة (11-3) بعد حذف المتشابهات



$$6\,I^{-} \longrightarrow 3\,I_2 + \not{6}\,\bar{e}$$
$$\not{6}\bar{e} + 2\,MnO_4^{-1} + 4\,H_2O \longrightarrow 2\,MnO_2 + 8\,OH^{-1}$$

المعادلة الأيونية



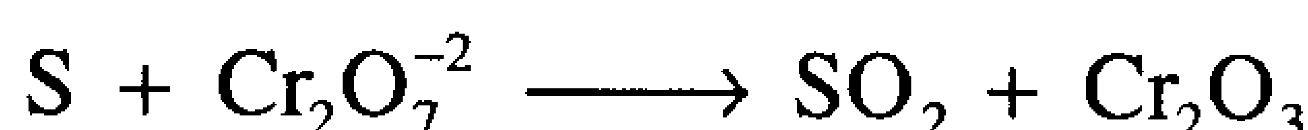
$$6\,I^{-1} + 2\,MnO_4^{-1} + 4\,H_2O \longrightarrow 3\,I_2 + 2\,MnO_2 + 8\,OH^{-1} \quad (11-3)$$

المعادلة الجزيئية النهائية



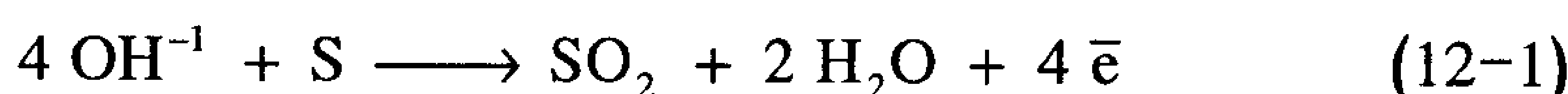
$$6\,KI + 2\,KMnO_4 + 4\,H_2O \longrightarrow 3\,I_2 + 2\,MnO_2 + 8\,KOH$$

(12) عندما يتم أكسدة الكبريت (S) إلى ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) بواسطة كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ وتختزل ثاني كرومات البوتاسيوم إلى أكسيد الكروم (Cr_2O_3) في وسط قاعدي



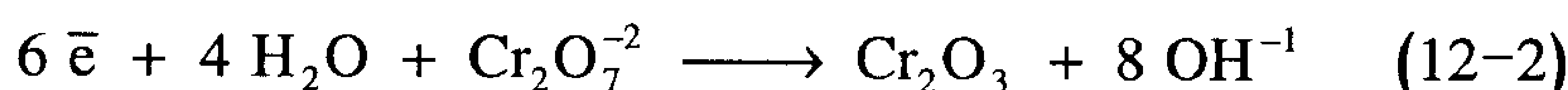
$$S + Cr_2O_7^{-2} \longrightarrow SO_2 + Cr_2O_3$$

المعادلة الجزيئية الأكسدة



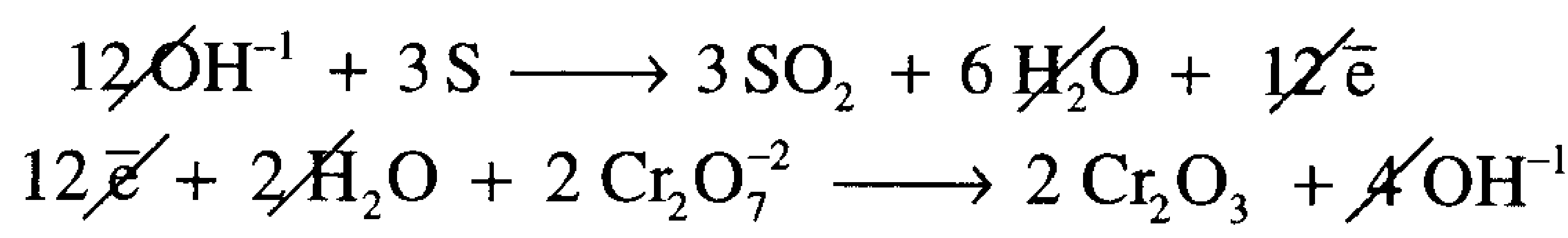
$$4\,OH^{-1} + S \longrightarrow SO_2 + 2\,H_2O + 4\,\bar{e} \quad (12-1)$$

المعادلة الجزيئية الاختزال



$$6\,\bar{e} + 4\,H_2O + Cr_2O_7^{-2} \longrightarrow Cr_2O_3 + 8\,OH^{-1} \quad (12-2)$$

بمساواة عدد الإلكترونات في المعادلتين (12-1)&(12-2) نضرب المعادلة الأولى ×3 والثانية ×2 نحصل على المعادلة (12-3) بعد حذف المتشابهات



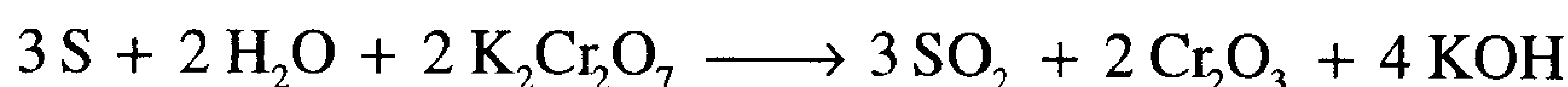
$$12\,\not{O}H^{-1} + 3\,S \longrightarrow 3\,SO_2 + 6\,\not{H}_2O + 1\not{2}\,\bar{e}$$
$$12\,\not{\bar{e}} + 2\,\not{H}_2O + 2\,Cr_2O_7^{-2} \longrightarrow 2\,Cr_2O_3 + \not{4}\,OH^{-1}$$

المعادلة الأيونية



$$3\,S + 2\,H_2O + 2\,Cr_2O_7^{-2} \longrightarrow 3\,SO_2 + 2\,Cr_2O_3 + 4\,OH^{-1} \quad (12-3)$$

المعادلة الجزيئية النهائية



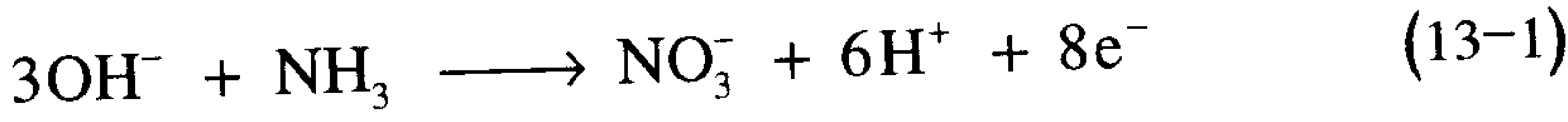
$$3\,S + 2\,H_2O + 2\,K_2Cr_2O_7 \longrightarrow 3\,SO_2 + 2\,Cr_2O_3 + 4\,KOH$$

(13) أكسدة الأمونيا NH_3 إلى أيون النترات $(NO_3)^-$ بواسطة أيون الكرومات $(CrO_4)^{-2}$ واختزاله إلى أيون الكروميك $(Cr)^{+3}$ في وسط قاعدي



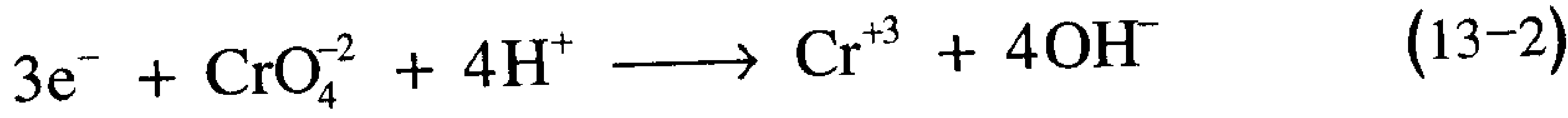
$$CrO_4^{-2} + NH_3 \longrightarrow NO_3^- + Cr^{+3}$$

المعادلة الجزئية للأكسدة



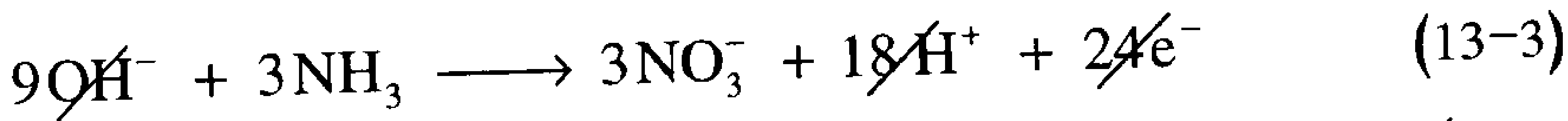
$$3OH^- + NH_3 \longrightarrow NO_3^- + 6H^+ + 8e^- \qquad (13-1)$$

المعادلة الجزئية للاختزال

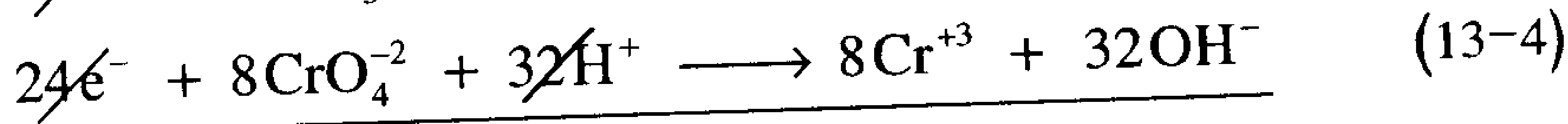


$$3e^- + CrO_4^{-2} + 4H^+ \longrightarrow Cr^{+3} + 4OH^- \qquad (13-2)$$

لمساواة عدد الإلكترونات في المعادلتين (13-1) & (13-2) نضرب الأولى ×3 والثانية ×8 نحصل على المعادلة (13-3) & (13-4)

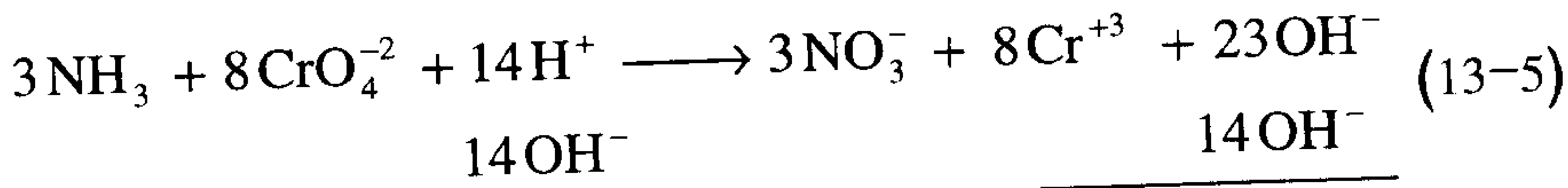


$$9OH^- + 3NH_3 \longrightarrow 3NO_3^- + 18H^+ + 24e^- \qquad (13-3)$$



$$24e^- + 8CrO_4^{-2} + 32H^+ \longrightarrow 8Cr^{+3} + 32OH^- \qquad (13-4)$$

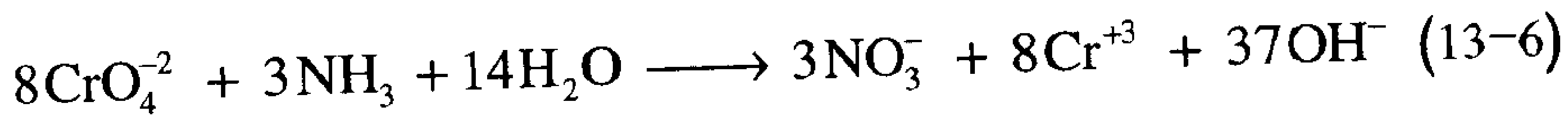
وبجمعهما وحذف الإلكترونات نحصل على المعادلة (13-5)



$$3NH_3 + 8CrO_4^{-2} + 14H^+ \longrightarrow 3NO_3^- + 8Cr^{+3} + 23OH^- \qquad (13-5)$$
$$14OH^- \qquad\qquad 14OH^-$$

بإضافة $(14OH^-)$ لطرفي المعادلة نحصل على المعادلة الإيونية (13-6)

المعادلة الأيونية



$$8CrO_4^{-2} + 3NH_3 + 14H_2O \longrightarrow 3NO_3^- + 8Cr^{+3} + 37OH^- \qquad (13-6)$$

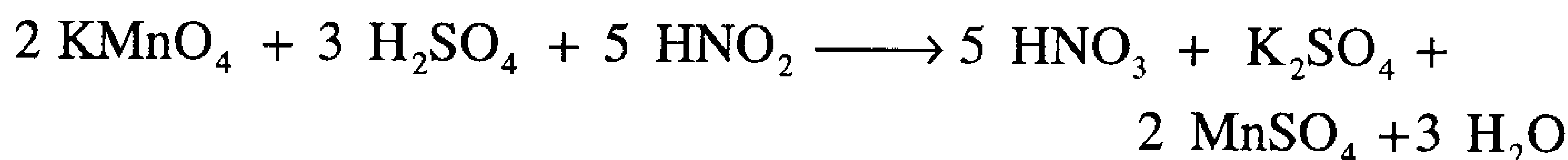
مسائل غير محلولة

أوزن المعادلات الآتية:

-1


$$KMnO_4 + H_2SO_4 + HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

الحل:


$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5\,HNO_2 \longrightarrow 5\,HNO_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O$$

-2


$$FeCl_2 + HCl + SO_2 \longrightarrow FeCl_3 + S + H_2O$$

الحل:


$$4\,FeCl_2 + 4\,HCl + SO_2 \longrightarrow 4\,FeCl_3 + S + 2\,H_2O$$

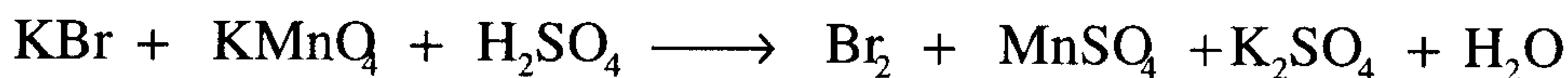
-3


$$Cu + HNO_{3(dil)} \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

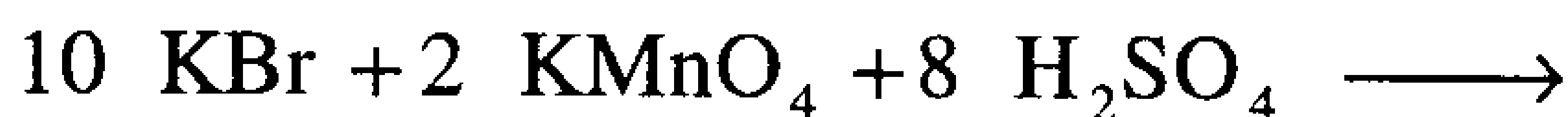
الحل:

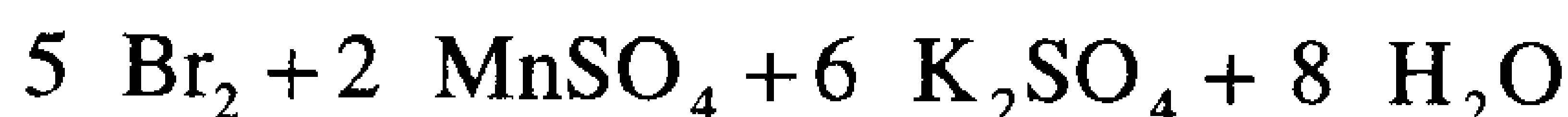

$$3\,Cu + 8\,HNO_{3(dil)} \longrightarrow 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

-4


$$KBr + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Br_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

الحل:


$$10\,KBr + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 \longrightarrow$$


$$5\,Br_2 + 2\,MnSO_4 + 6\,K_2SO_4 + 8\,H_2O$$

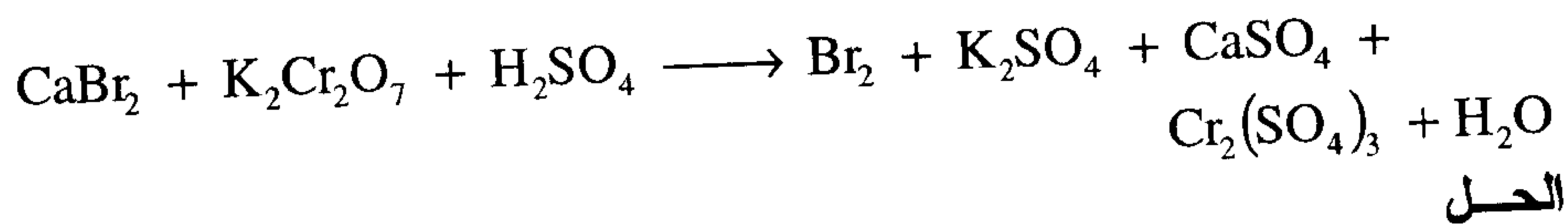
-5


$$KMnO_4 + HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + KCl + H_2O$$

الحل:

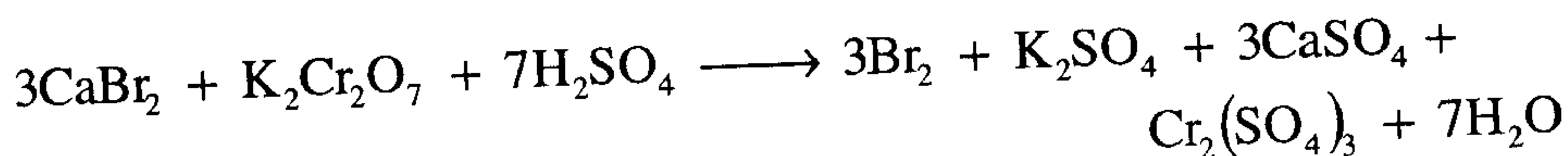

$$2\,KMnO_4 + 16\,HCl \longrightarrow 2\,MnCl_2 + 5\,Cl_2 + 2\,KCl + 8\,H_2O$$

6-



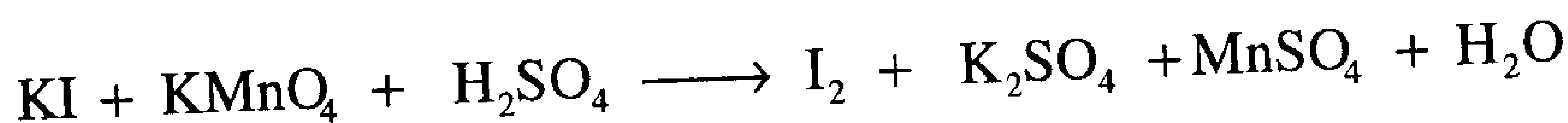
$$CaBr_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow Br_2 + K_2SO_4 + CaSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

الحـــل



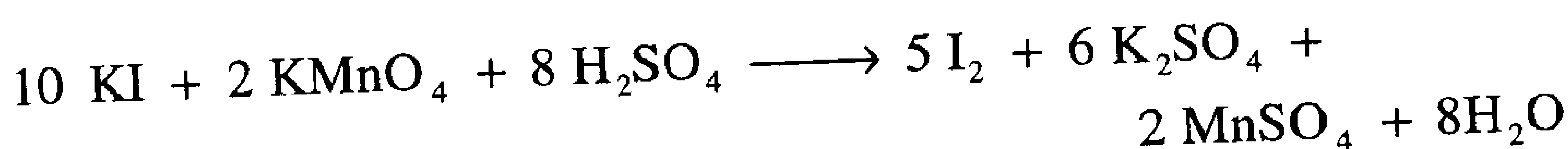
$$3CaBr_2 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \longrightarrow 3Br_2 + K_2SO_4 + 3CaSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

7-



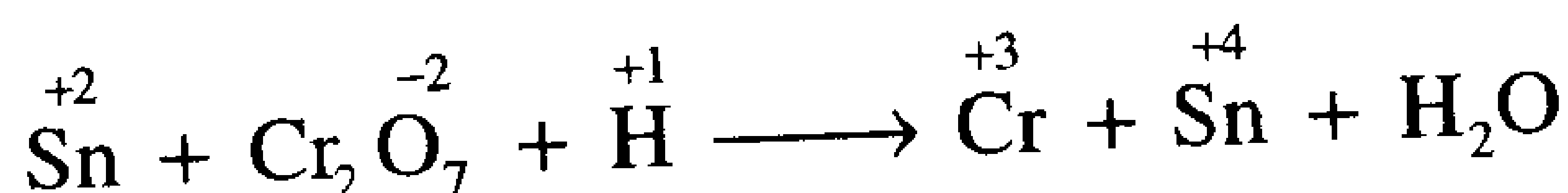
$$KI + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow I_2 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

الحل:



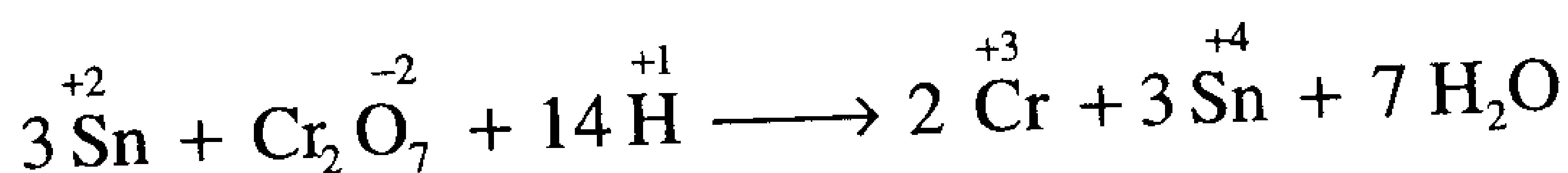
$$10\ KI + 2\ KMnO_4 + 8\ H_2SO_4 \longrightarrow 5\ I_2 + 6\ K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 8H_2O$$

8-



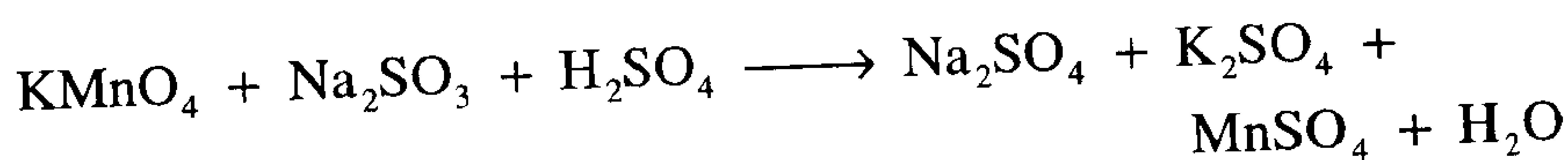
$$\overset{+2}{Sn} + Cr_2\overset{-2}{O_7} + \overset{+1}{H} \longrightarrow \overset{+3}{Cr} + \overset{+4}{Sn} + H_2O$$

الحل:



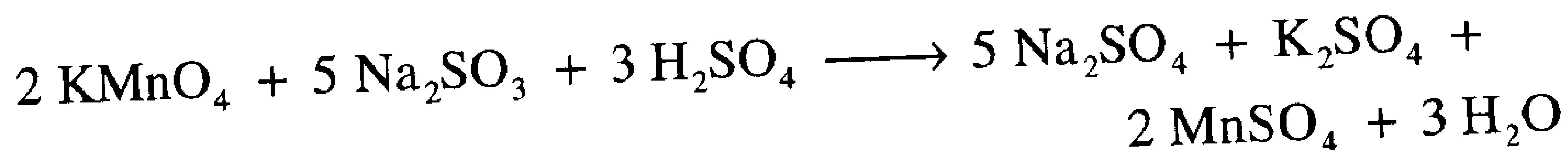
$$3\overset{+2}{Sn} + Cr_2\overset{-2}{O_7} + 14\overset{+1}{H} \longrightarrow 2\overset{+3}{Cr} + 3\overset{+4}{Sn} + 7\ H_2O$$

9-



$$KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

الحل:



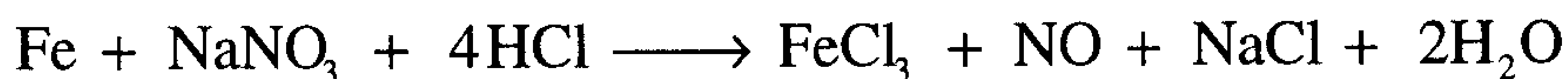
$$2\ KMnO_4 + 5\ Na_2SO_3 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow 5\ Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 3\ H_2O$$

10-



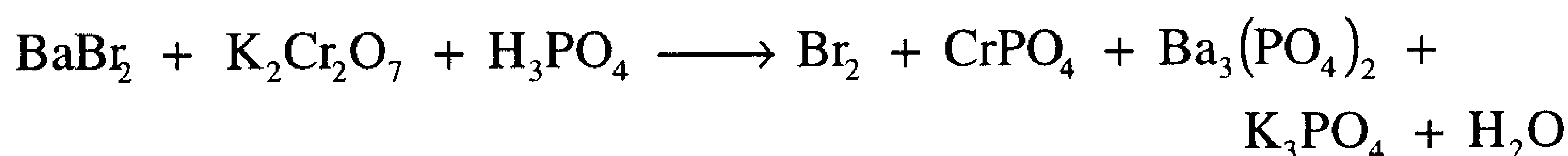
$$Fe + NaNO_3 + HCl \longrightarrow FeCl_3 + NO + NaCl + H_2O$$

الحل:



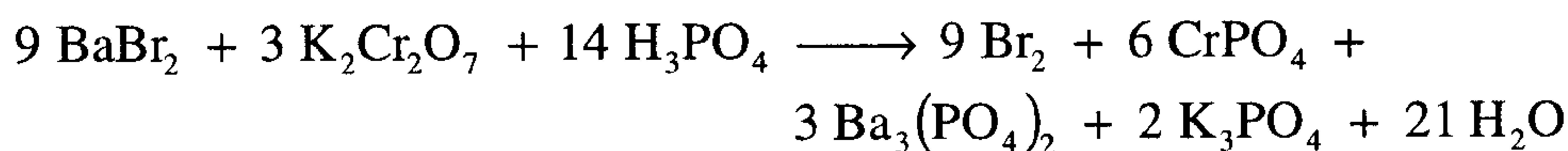
$$Fe + NaNO_3 + 4HCl \longrightarrow FeCl_3 + NO + NaCl + 2H_2O$$

11-



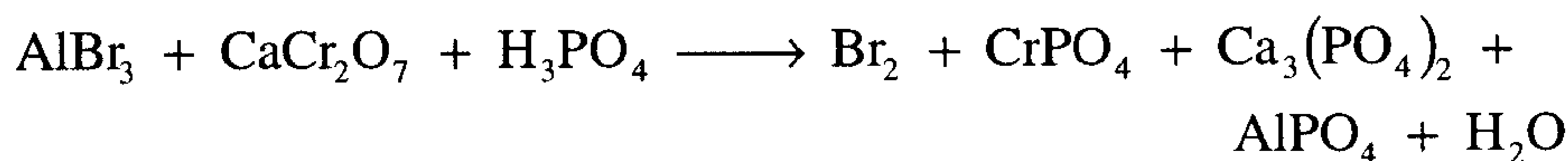
$$BaBr_2 + K_2Cr_2O_7 + H_3PO_4 \longrightarrow Br_2 + CrPO_4 + Ba_3(PO_4)_2 + K_3PO_4 + H_2O$$

الحل:



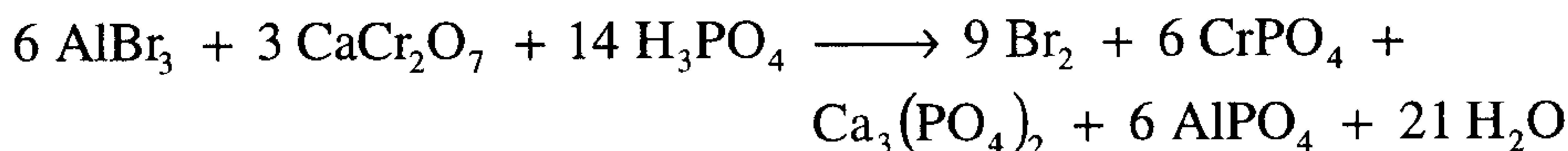
$$9\,BaBr_2 + 3\,K_2Cr_2O_7 + 14\,H_3PO_4 \longrightarrow 9\,Br_2 + 6\,CrPO_4 + 3\,Ba_3(PO_4)_2 + 2\,K_3PO_4 + 21\,H_2O$$

12-



$$AlBr_3 + CaCr_2O_7 + H_3PO_4 \longrightarrow Br_2 + CrPO_4 + Ca_3(PO_4)_2 + AlPO_4 + H_2O$$

الحل:



$$6\,AlBr_3 + 3\,CaCr_2O_7 + 14\,H_3PO_4 \longrightarrow 9\,Br_2 + 6\,CrPO_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 6\,AlPO_4 + 21\,H_2O$$

13-



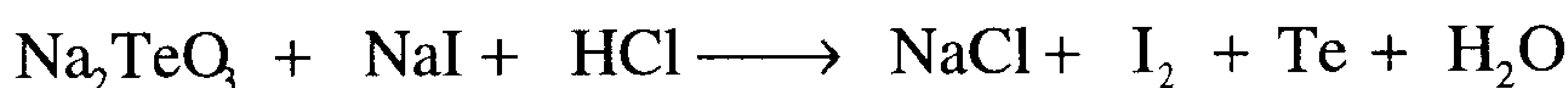
$$K_2Cr_2O_7 + S + H_2O \longrightarrow SO_2 + KOH + Cr_2O_3$$

الحل:



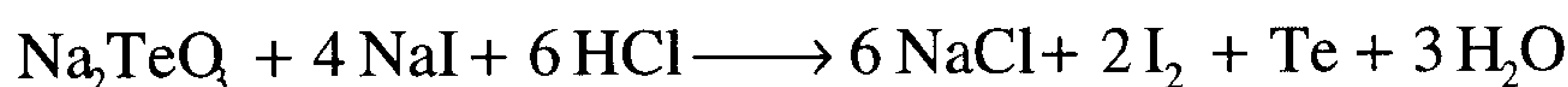
$$2\,K_2Cr_2O_7 + 3\,S + 2\,H_2O \longrightarrow 3\,SO_2 + 4\,KOH + 2\,Cr_2O_3$$

14-



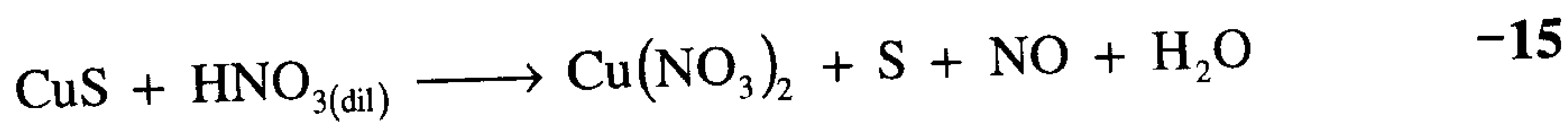
$$Na_2TeO_3 + NaI + HCl \longrightarrow NaCl + I_2 + Te + H_2O$$

الحل:



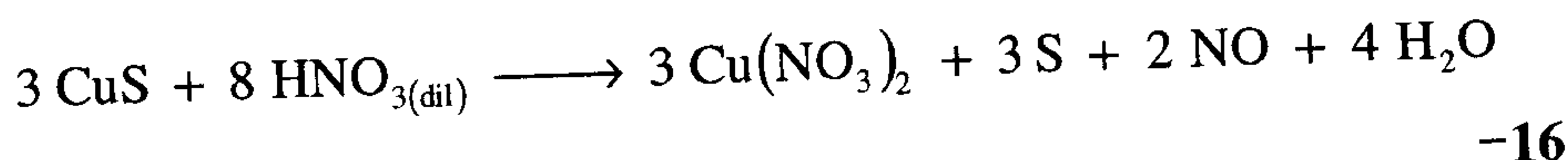
$$Na_2TeO_3 + 4\,NaI + 6\,HCl \longrightarrow 6\,NaCl + 2\,I_2 + Te + 3\,H_2O$$

15-



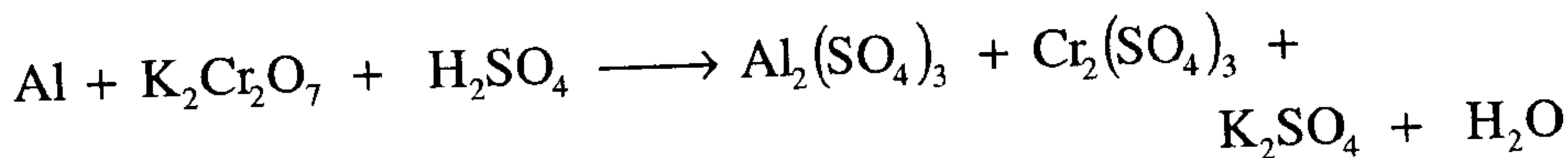
$$CuS + HNO_{3(dil)} \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + S + NO + H_2O$$

الحل:



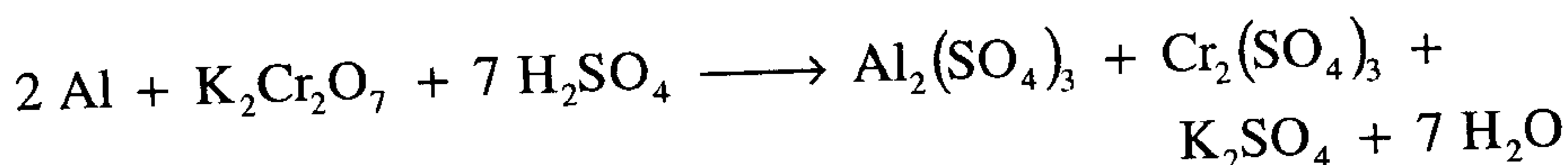
$$3\,CuS + 8\,HNO_{3(dil)} \longrightarrow 3\,Cu(NO_3)_2 + 3\,S + 2\,NO + 4\,H_2O$$

16-



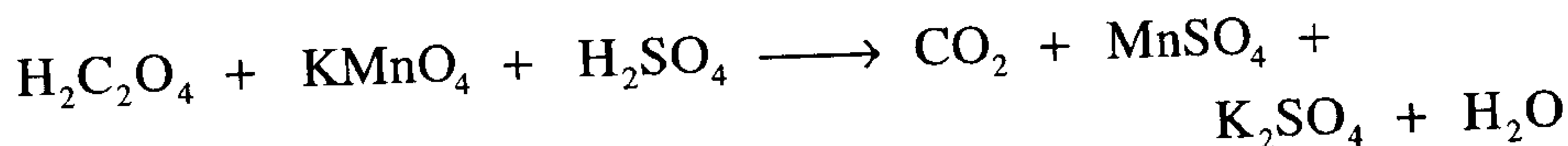
$$Al + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

الحل:



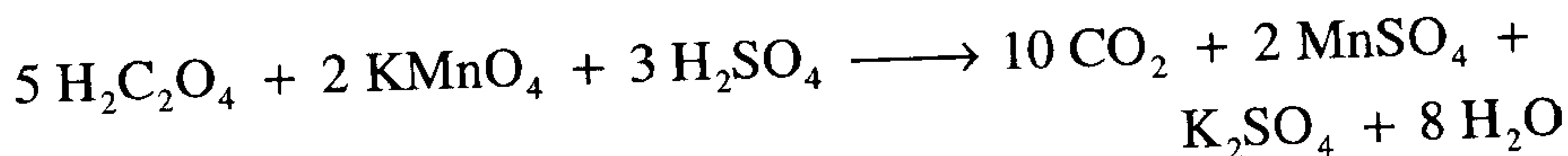
$$2\,Al + K_2Cr_2O_7 + 7\,H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7\,H_2O$$

17-



$$H_2C_2O_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow CO_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

الحل:



$$5\,H_2C_2O_4 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow 10\,CO_2 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\,H_2O$$

الباب السابع

الأحماض والقواعد

(ACIDS & BASES)

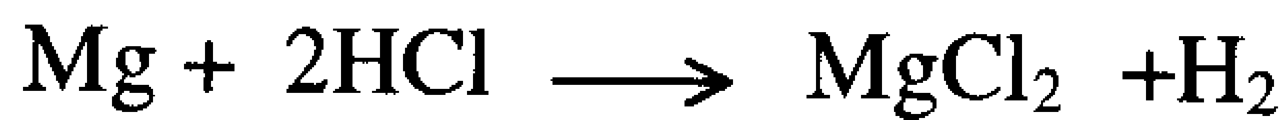
التعريف المبدئي للحمض والقاعدة

تعتبر الأحماض والقواعد من أهم أقسام المركبات الكيميائية لأن أحدهما مضاد للآخر وبتفاعلهما ينتج الملح والماء وأمكن تقسيم المواد قديماً إلى ثلاثة أقسام .

(1) حمض (Acid) (2) قاعدة (Base) (3) ملح (Salt)

وكانت الأحماض والقواعد تعرف بناء على ملاحظات معملية .

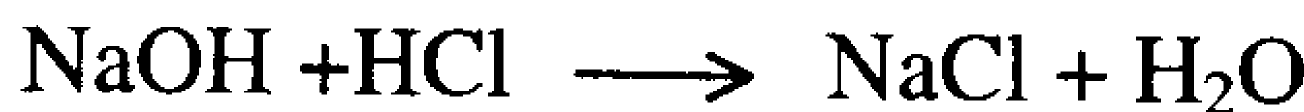
(1) فالحمض له مذاقه اللاذع (قارص) (Sour taste)، ينتج إحساساً حارقاً على الجلد ويحول ورقة عباد الشمس الزرقاء إلى حمراء (بويل 1664) ويتفاعل مع الكربونات $(CO_3)^{-2}$ مكوناً ثاني أكسيد الكربون وماء ويتعادل مع القاعدة مكوناً ملحاً وماء وفي عام (1838) بين ليبيج أن الحمض يذيب بعض الفلزات وأن الهيدروجين هو مكوِّن رئيسي للحمض وعرف الحمض بأنه المركب الذي يمكن أن يحل الفلز محل هيدروجينه .



$$Mg + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2$$

ومن أمثلة الأحماض في حياتنا العملية حمض الأسيتيك في الخل وحمض الستريك في الحمضيات وحمض الكبريتيك المخفف المستخدم في بطارية السيارة .

(2) والقاعدة لها مذاق مر (Bitter taste) وملمسها زلق (Slippery Feeling) وتحول ورقة عباد الشمس الحمراء إلى زرقاء وتتعادل مع الحمض مكوناً ملحاً وماء



$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$

وتستخدم في حياتنا العملية في معالجة حموضة المعدة (Anti acid) وفي الخبيز ($NaHCO_3$) وفي تنظيف مصارف المنازل ومازالت تحمل أسمها العربي القديم (Alkali) حتى الآن .

(3) الملح (Salt)

هو المادة الناتجة من تعادل حمض مع قاعدة ومحلوله في الماء يعطي محلولاً متعادلاً أو حمضياً أو قاعدياً وفقاً لقوة الحمض والقاعدة المتكون منها الملح . فإذا كان الملح يتكون من أنيون حمض قوي وكاتيون قاعدة قوية كان محلوله في الماء متعادلاً ($NaCl$, Na_2SO_4 , KNO_3) وإذا كان الملح يتكون من أنيون حمض ضعيف وكاتيون قاعدة قوية كان محلوله في الماء قاعدياً (CH_3COONa)، $NaCN$, $KHCO_3$, Na_2CO_3 , NaF .

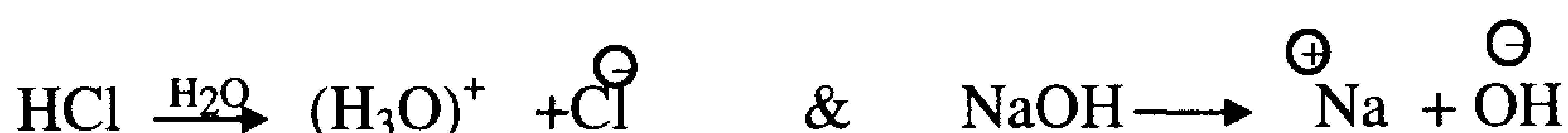
وإذا كان الملح يتكون من أنيون حمض قوي وكاتيون قاعدة ضعيفة كان محلوله في الماء حمضياً (NH_4Cl) , NH_4NO_3 .

وإذا كان الملح يتكون من أنيون حمض ضعيف وكاتيون قاعدة ضعيفة كان محلوله في الماء إما متعادلاً أو حمضياً أو قاعدياً معتمداً على قوة الكاتيون الحمضي أو الأنيون القاعدي فمثلاً محلول أسيتات الأمونيوم (CH_3COONH_4) متعادلاً لإن قوة الأمونيوم ($NH_4^{\oplus}$) كحمض تلغي بقوة أيون الأسيتات كقاعدة بينما محلول كربونات الأمونيوم$(NH_4)_2CO_3$ قاعدياً لأن أيون$(CO_3)^{-2}$ كقاعدة أقوى من أيون$(NH^{\oplus}_4)$ كحمض .

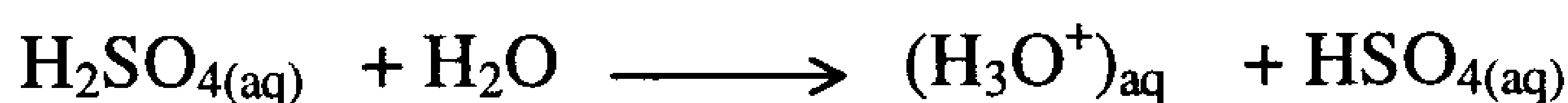
التعريفات الكيميائية للحمض والقاعدة

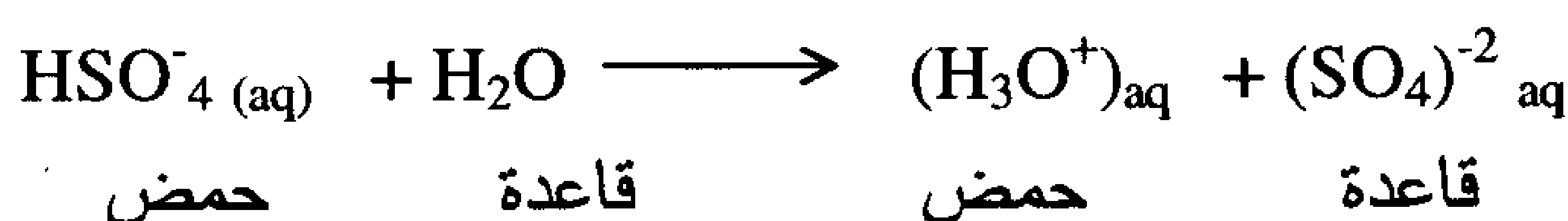
(1)أرهينوس (2) برونستد ولوري(3)لويس

(1) وضح **أرهينوس** (Arrhenius)(1884) افتراضه بتحلل المادة الالكتروليتية (Electrolytes) عند إذابتها في الماء تحللاً تاماً إلى أيونات موجبة وسالبة والمادة اللاالكتروليتية (Nonelectrolytes) تتحلل تحللاً جزئياً . وتم تعريف الحمض وفقاً لأرهينيوس بأنه المادة التي تذوب في الماء وتعطي بروتوناً(H^+) والقاعدة بأنها المادة التي تذوب في الماء وتعطي أيون هيدروكسيد (OH^-) .



وقسمت الأحماض التي تعطي بروتوناً واحداً لكل جزئ منها إلى أحماض أحادية البروتون (monoprotic) مثل CH_3COOH & HNO_3 & HCl وعديدة البروتون (polyprotic) التي تعطي أكثر من بروتون واحد لكل جزئي منها مثل (H_2SO_4 & H_3PO_4).





أو يتعادل بروتوناً واحداً إذا تفاعل 1.0 مول من (H_2SO_4) مع 1.0 مول من ($NaOH$) منتجاً ($NaHSO_4$) يسمى الملح الحمضي (Acid salt) لأنه يحتوي على هيدروجين حمضية أو يتعادل جزئي واحد من حمض الكبريتيك مع جزئيين من ($NaOH$) حيث يتعادل كل من الحمض والقاعدة منتجاً الملح العادي (Na_2SO_4) .

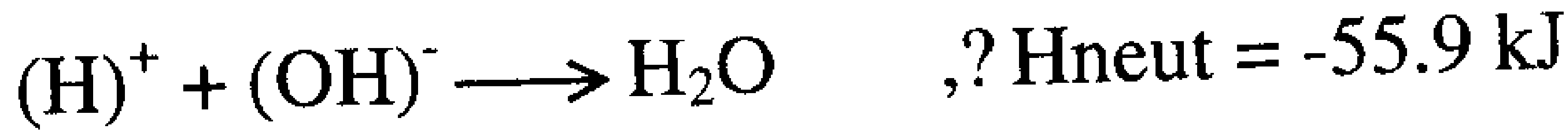




ولذلك فنتيجة تعادل حمض عديد البروتون تعتمد على عدد جزئيات الحمض والقاعدة المستخدمة في عملية التعادل ونجد حمض الفسفوريك(H_3PO_4) يحوي 3 ذرات هيدروجين حمضية ويمكن أن ينتج ثلاثة أملاح هي NaH_2PO_4 & Na_2HPO_4 & Na_3PO_4 .

وعرف أرهينوس عملية التعادل بأنها اتحاد أيون (H^+) مع أيون(OH^-) مكونة الماء وان حرارة التعادل (Heat of neutralization) للأحماض والقواعد بأنها مقدار

ثابت يساوي 55.9 kJ لكل مول ينتج من الماء وهذه القيمة الحرارية ثابتة ولا علاقة لها بنوعية الحمض والقاعدة



$$(H)^{+} + (OH)^{-} \longrightarrow H_2O \qquad ,? Hneut = -55.9 \text{ kJ}$$

ونتيجة لذلك يكون الحمض قوياً كلما كان تركيز (H^{+}) في محلوله كبيراً .

قصور نظرية أرهينوس (Limitaton of Arrhenius Theory)

i – لم يحدد قوة الحمض والقاعدة تحديداً كمياً إلا من خلال حرارة التعادل .

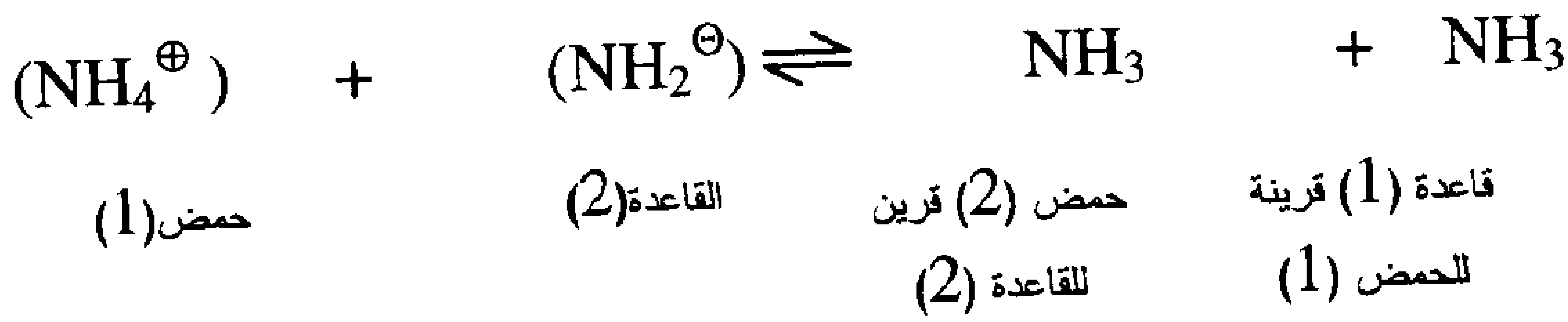
ii – اقتصاره لتعريف الحمض والقاعدة على (H^{+}) & (OH^{-}) في المحاليل المائية .

iii – اعتباره (NaOH) ، (KOH) ، $Ca(OH)_2$ ليست قواعد ما لم تذب في الماء حتى يتسنى لها تكوين (OH^{-}) .

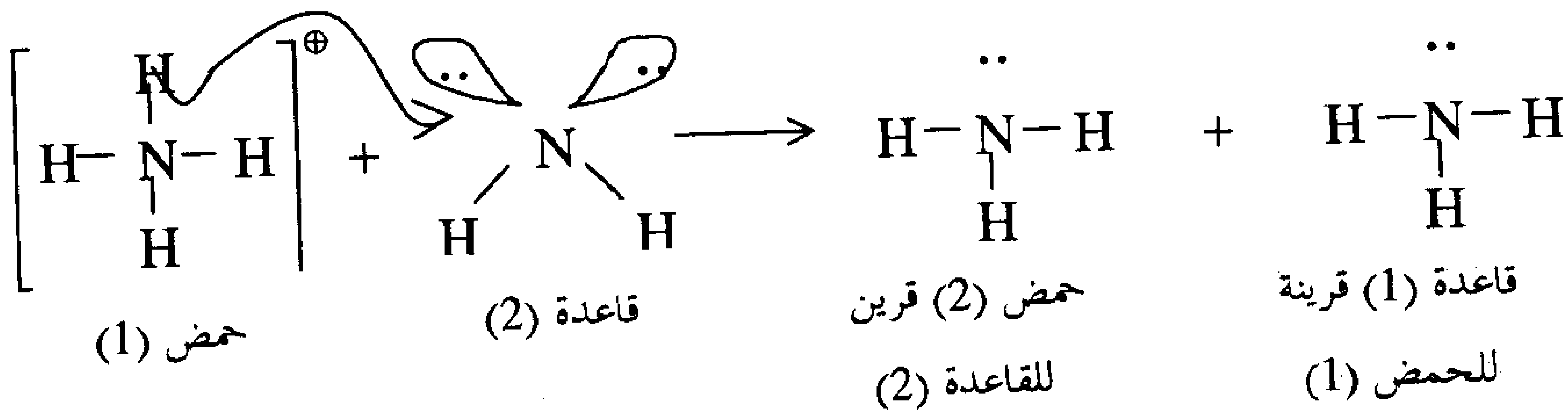
(2) نظرية برونستد ولوري (Bronsted ,Lowry) (1923)

الحمض هي المادة المانحة للبروتون (H^{+}) (proton donor) والقاعدة هي المادة المستقبلة للبروتون (H^{+}) (proton acceptor) وربما يرى لأول وهلة أن التعريفين متشابهان ولكن أرهينوس يشترط وجود محلول مائي بينما برونستد ولوري لا يشترطان ذلك .

فمثلاً التفاعل الأتي لايحوي (H^{+}) ولا(OH^{-}) ولكنه تفاعل حمض – قاعدة



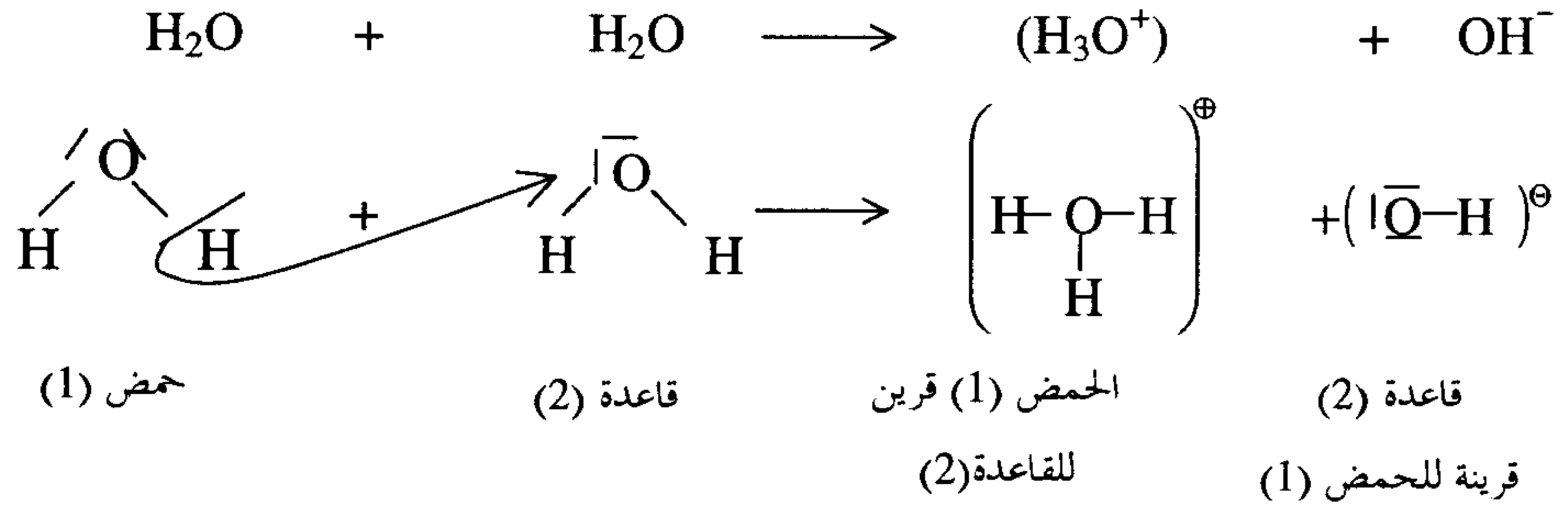
$$(NH_4^{\oplus}) \quad + \quad (NH_2^{\ominus}) \rightleftharpoons \quad NH_3 \quad + \quad NH_3$$



في هذه المعادلة الحمض(1) يفقـــد بروتونـــاً ويصبـــح القـــاعدة القرينـــة (1) للحمض(1) وبالمثل الحمض (2) هو الحمض القرين للقاعدة (2)

<u>التأين الذاتي للماء</u> – اعتبار الماء حمضاً وقاعدة في نفس الوقت

$$H_2O + H_2O \longrightarrow (H_3O^+) + OH^-$$

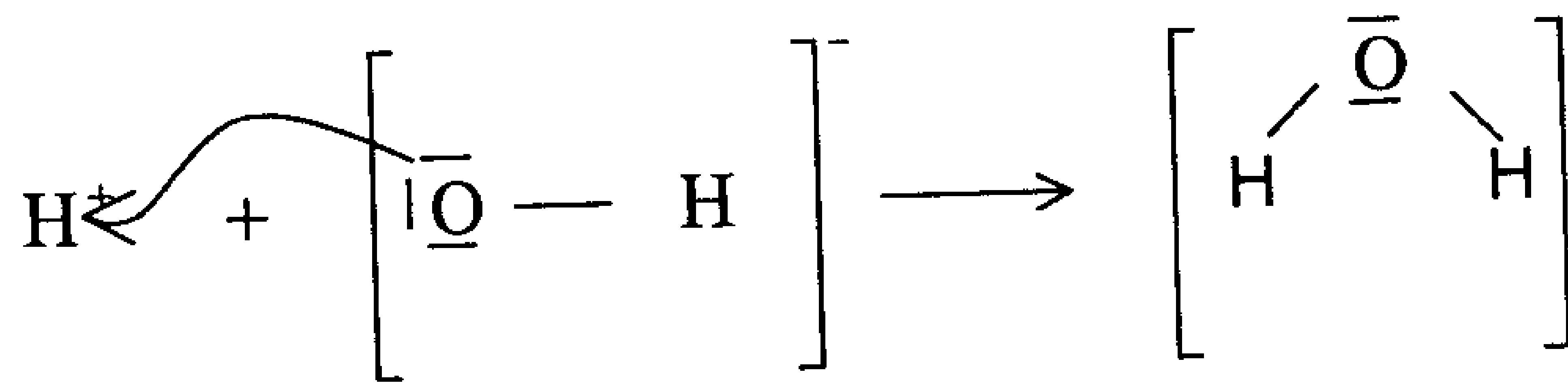


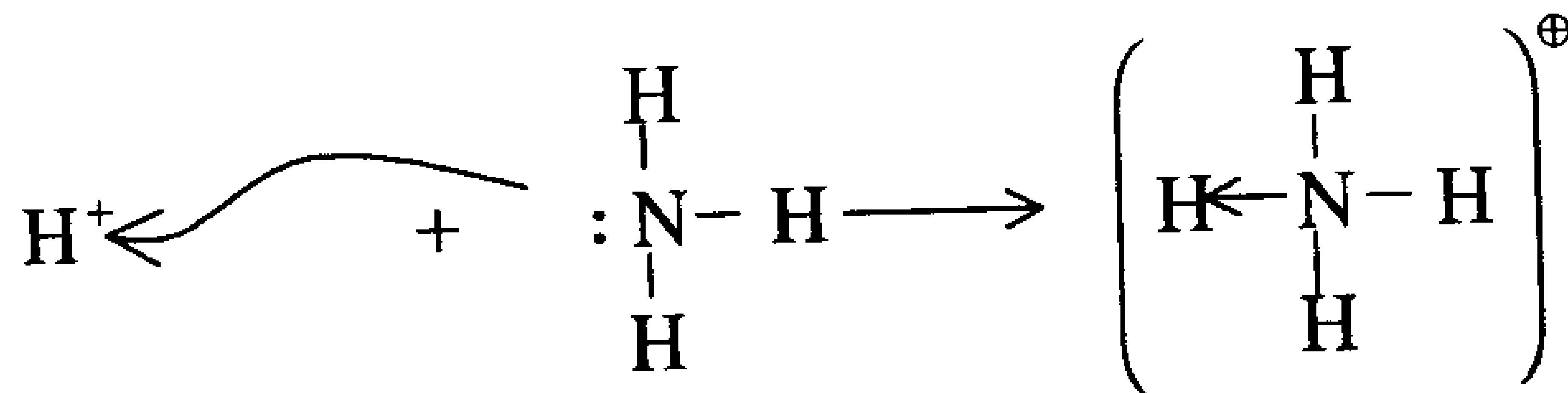
واتجاه نقل البروتون يعتمد على قوة الحمض (1) والقاعدة (2) ويتحـــول مـــن حمض وقاعدة قوية إلى حمض وقاعدة ضعيفة فإذا كان الحمض قويا تكون قاعدته القرينة ضعيفة وإذا كان الحمض ضعيفا كانت قاعدته القرينة قوية .

(3) نظرية لويس **(Lewis theory) (1928)**

الحمض هو المادة التي تستقبل زوجا من الإلكترونات (Electron pair acceptor) **والقاعدة** هي المادة المانحة لزوج من الإلكترونات (Electron pair donor)أي أن الحمض هو المادة التي لها مدار تفتقر فيه لإلكترونات (مدار فارغ) لتعبئـــة هـــذا المدار .

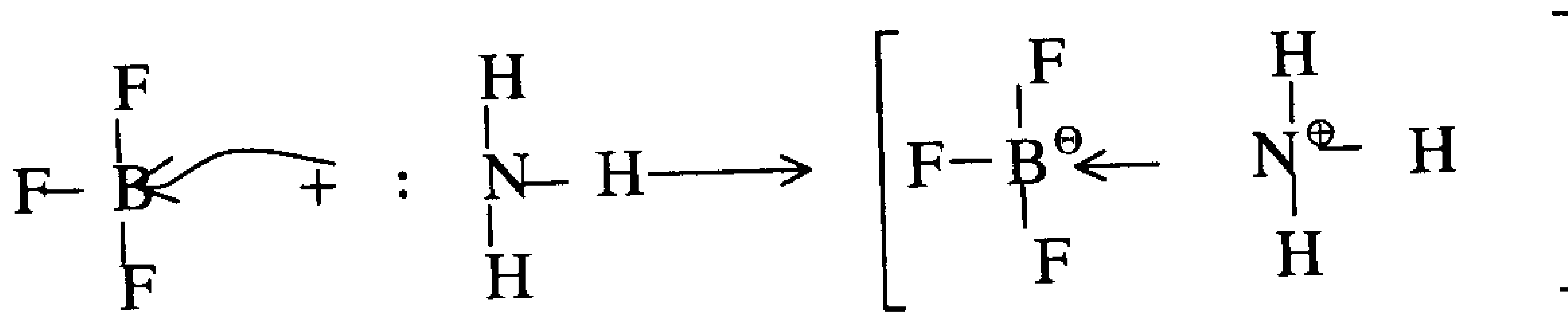
والقاعدة هي المادة التي لها زوج من الإلكترونات جاهز للمشاركة وعليـــه يكـــون تفاعل حمض – قاعدة هو التفاعل الذي يقود أو يؤدي إلى تكوين ربـــاط تســـاهمي (تناسقي) بين حمض وقاعدة وبناء على هذا التعريف يمكن أن تصنف (H^+) علـــى أنه حمض لأنه يملك مدارا فارغا ويمكنه استقبال زوج من الإلكترونـــات وتعتـــبر NH_3 ،(OH^-) كقاعدة لامتلاكها زوج من الإلكترونات تمنحه للبروتون (H^+).





ونورد الأمثلة الآتية لتفاعل حمض وقاعدة (لويس)



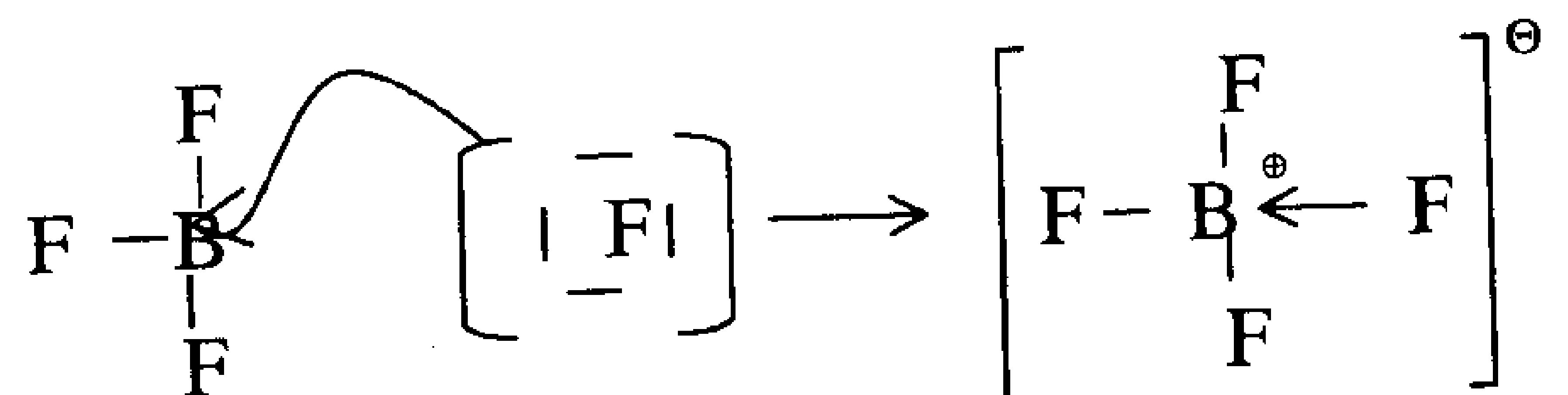


(ثلاثي فلوريد البورون)
(Boron tri fluoride)
حمض لويس

أمونيا
Ammonia
قاعدة لويس

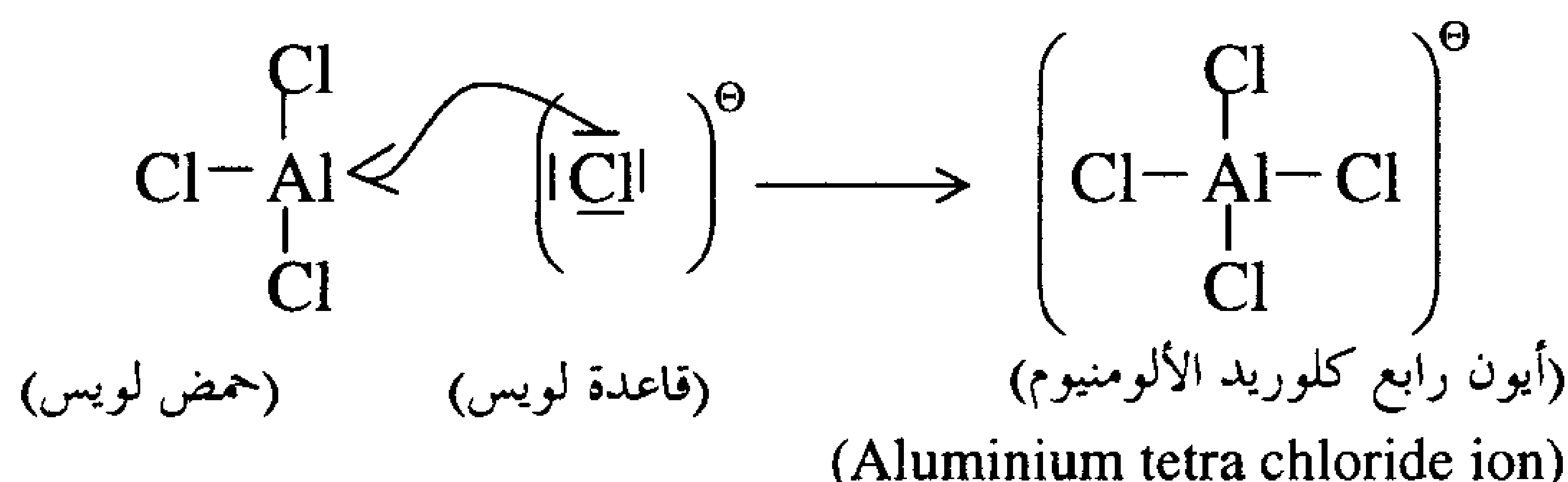
(أمونيا ثلاثي فلوريد البورون)
(Ammonia tri fluoride Boron)



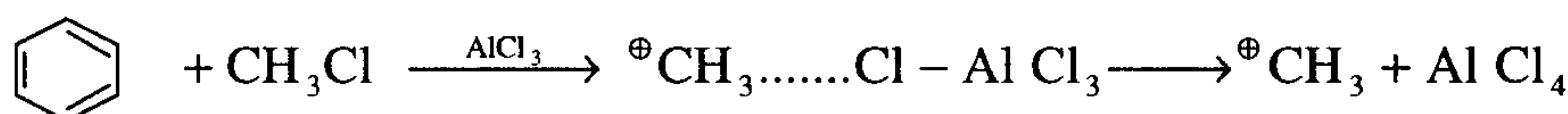


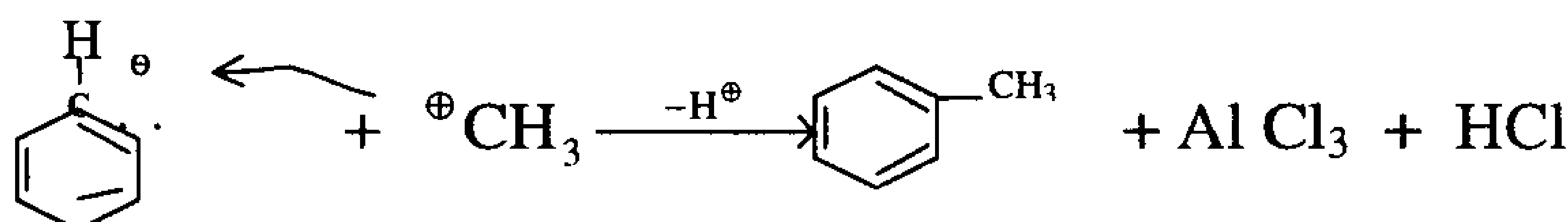
(حمض لويس) (قاعدة لويس) (أيون رباعي فلوريد البورون)
(Boron tetra fluoride ion)



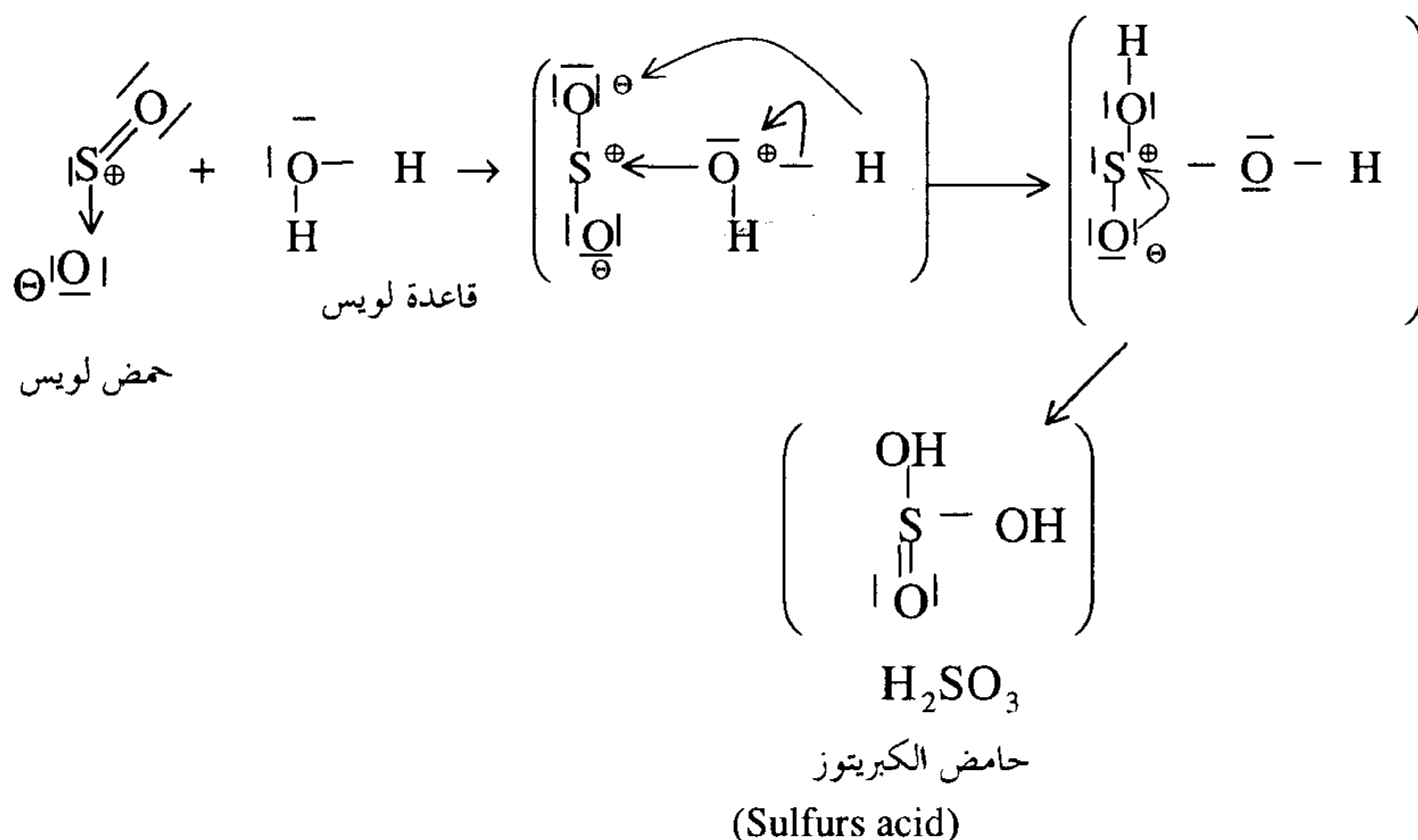


وهـــذا التفاعـــل هـــو الـــذي بني عليه ميكانيكية تفـــاعل الالكلـــه مـــع البنزين (Fridel craft reaction) منتجاً التولوين وفقاً للأتي :



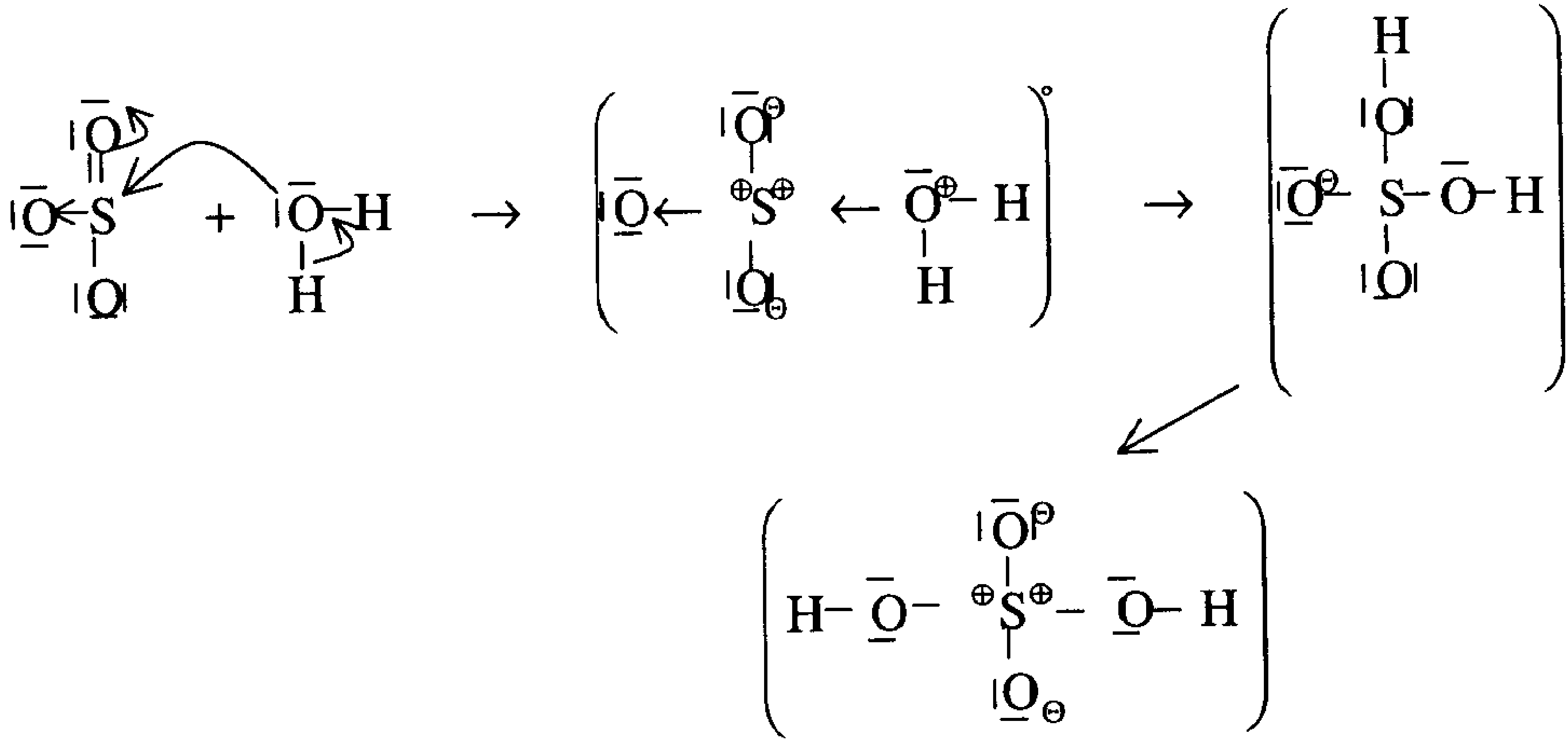






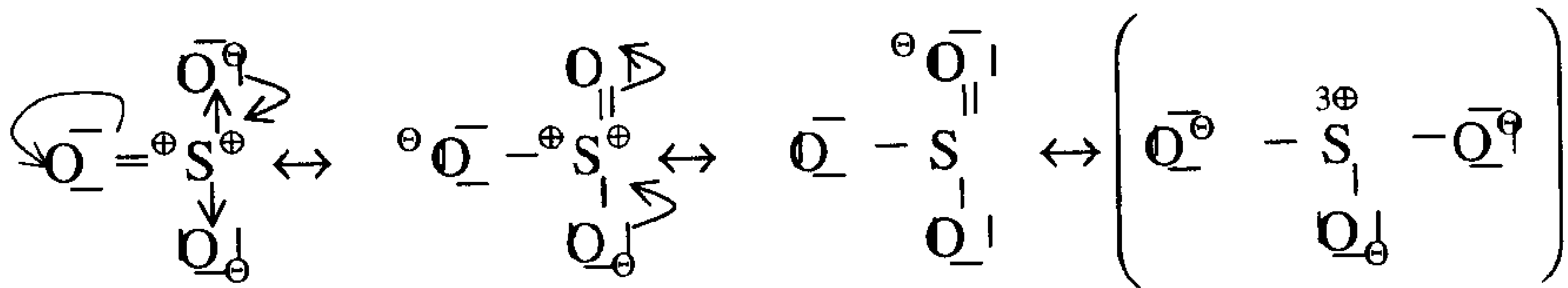
(v) حمض الكبريتيك



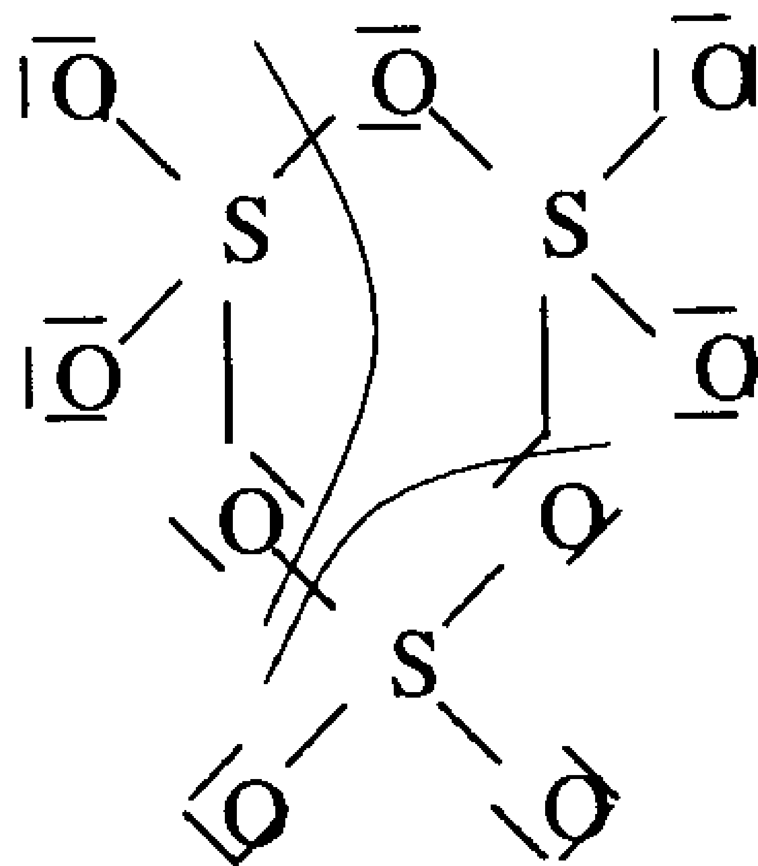


عند درجة الحرارة العالية يكون ثالث أكسيد الكبريت غازياً وفي هذه الحالـــة الغازية تتواجد جزئيات (SO_3)في جزئيات منفردة ويكون رنين هـــذه الجزئيــات كالأتي :

(vi)

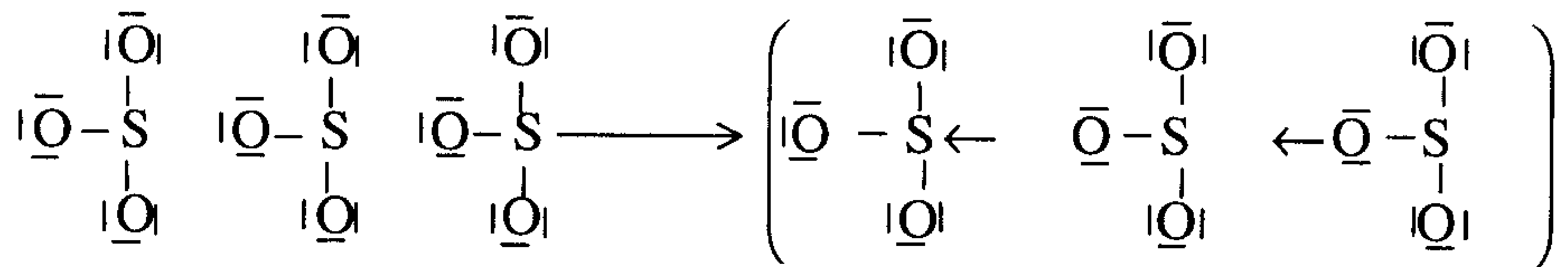


وفي درجة حرارة الغرفة يكون (SO_3)صلباً حيث يتجمع ثلاث من جزيئاته في جزئ أكبر متجمع .

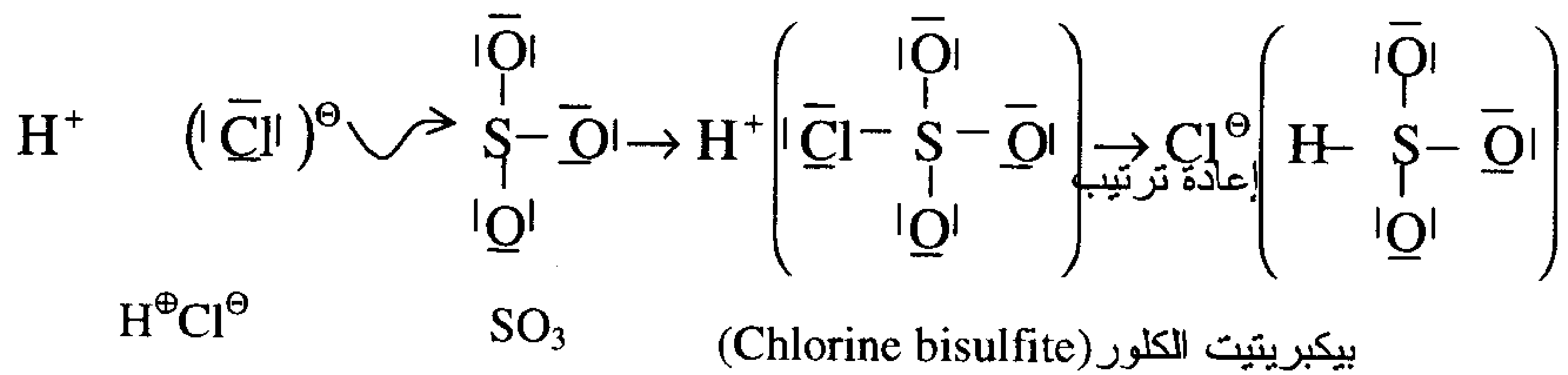




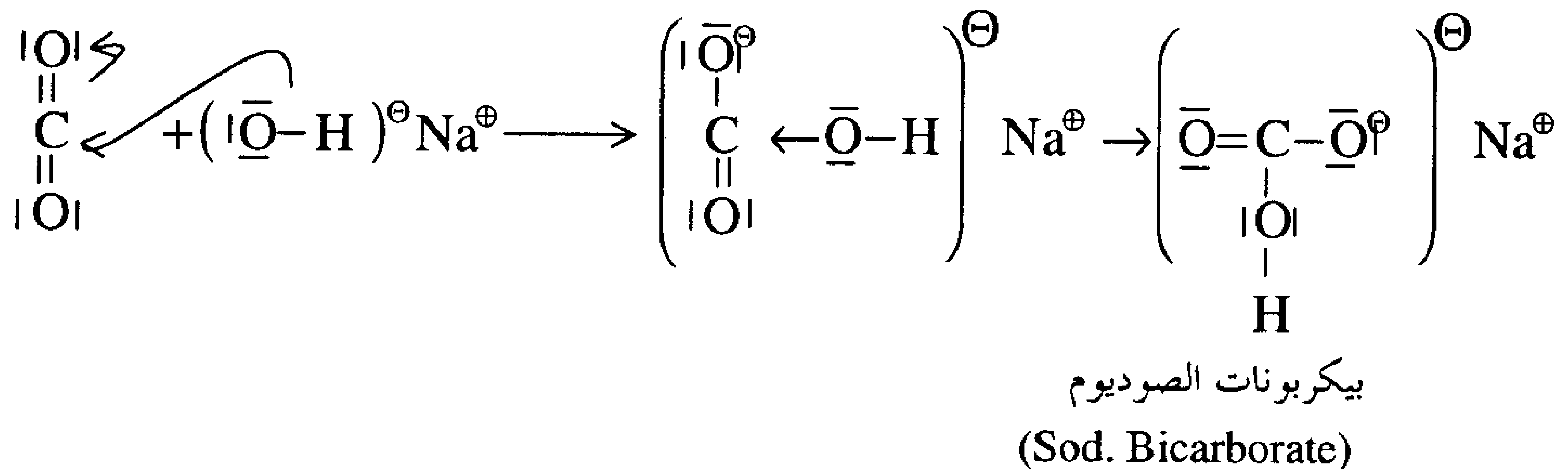
وإذا تجمعت جزيئات عديدة من ثالث أكسيد الكبريت (SO_3) تتكون سلسلة مـــن (SO_3) الصلب ويعرف هذا التجمع بالبلمرة وفي كلتا الحالتين تستقر إحـــدى ذرات الأكسجين لجزئ من (SO_3)كقاعدة لويس على ذرة كبريت لجزئ آخر مـــن (SO_3) كحمض لويس كما في التصور الآتي :



وأخيراً وفي تفاعل مثير يمكن لحمض الهيدروكلوريك (HCl) أن يعمل كقاعدة مثل

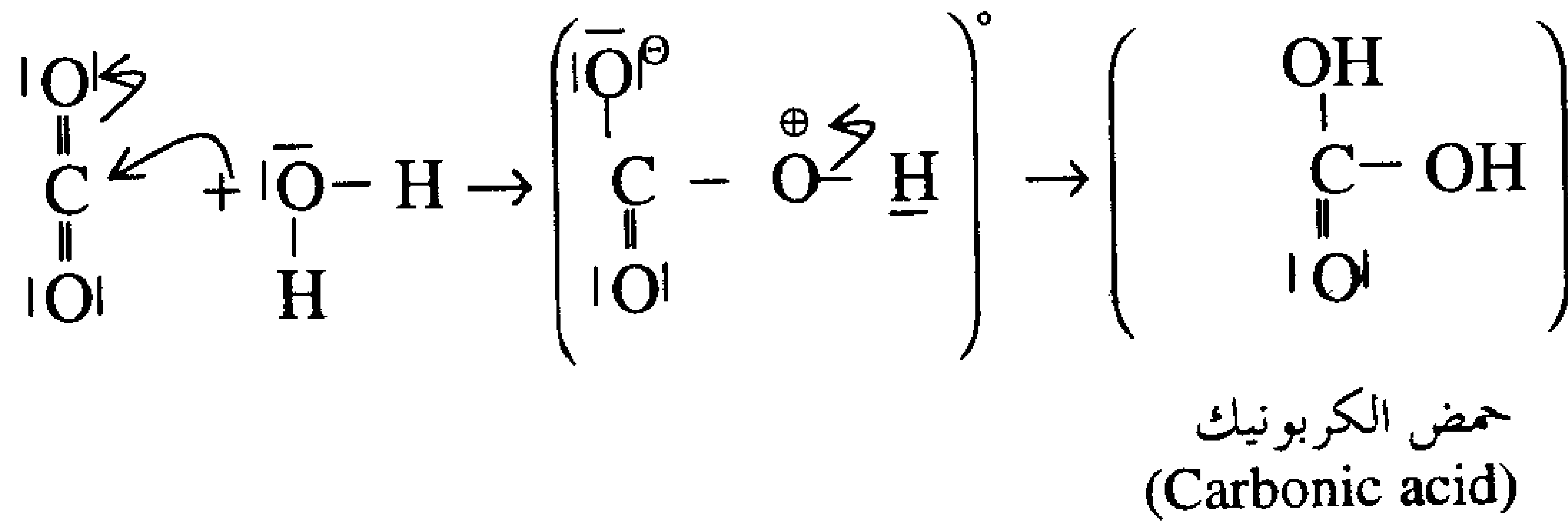




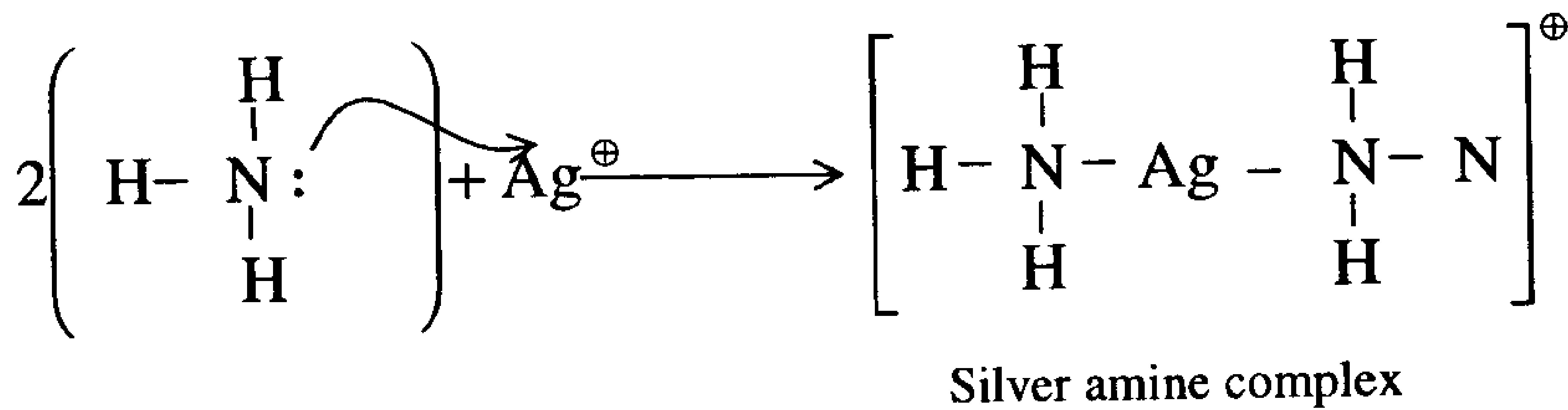


(viii)

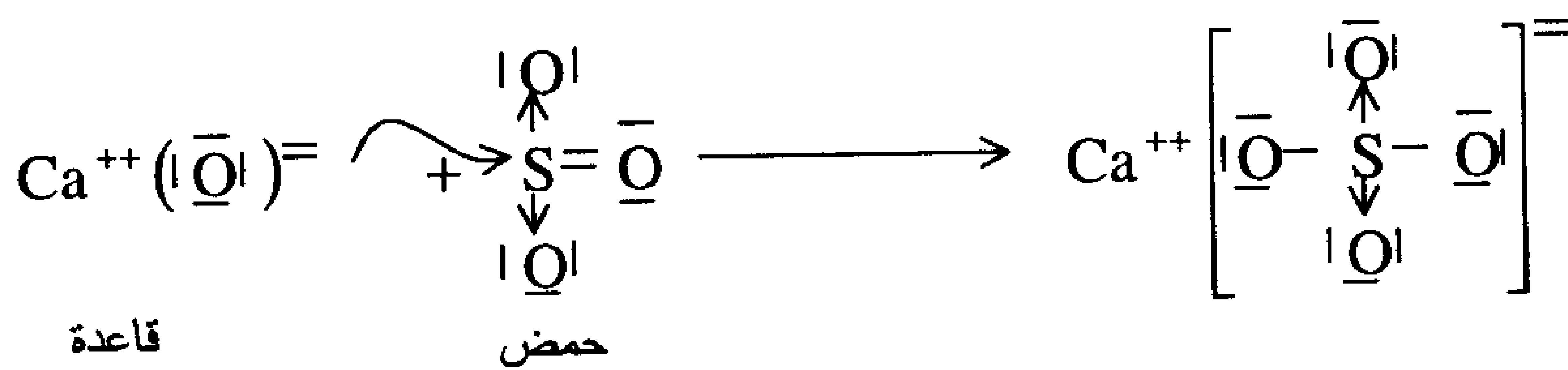




(ix)



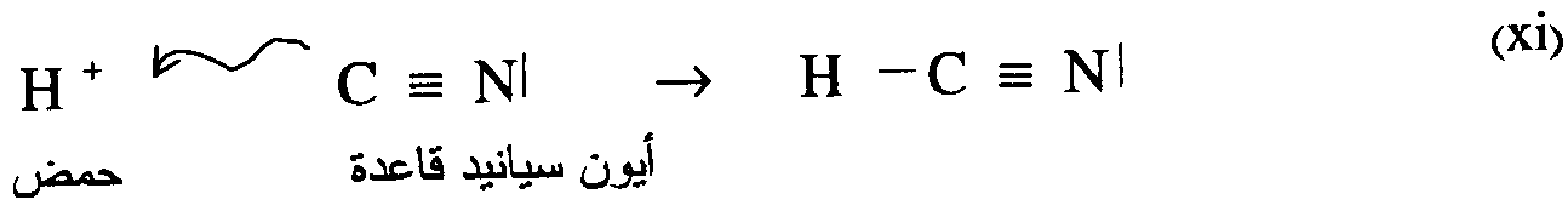
(x)

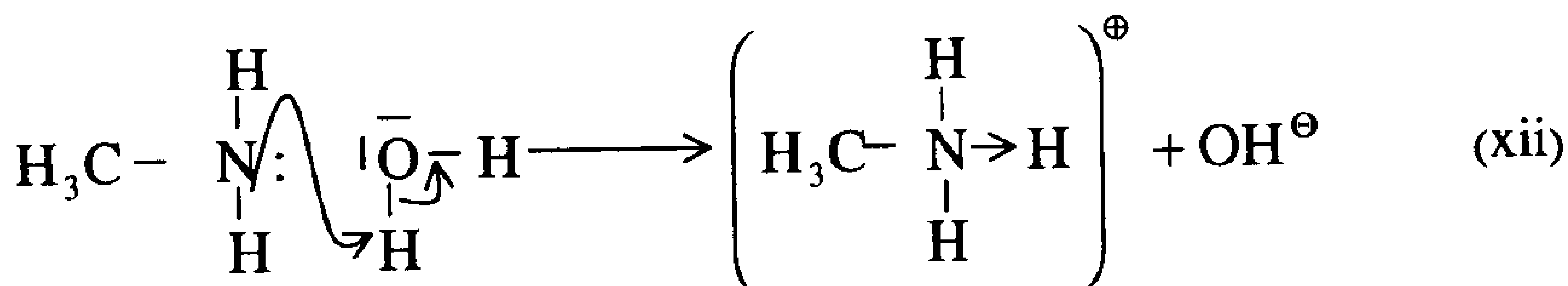


وهذا التفاعل يبين مميزات نظرية لويس حيث تفسر الصفات القاعدية لأكاسيد الفلزات والصفات الحمضية لأكاسيد اللافلزات كما هو موضح بالتفاعل

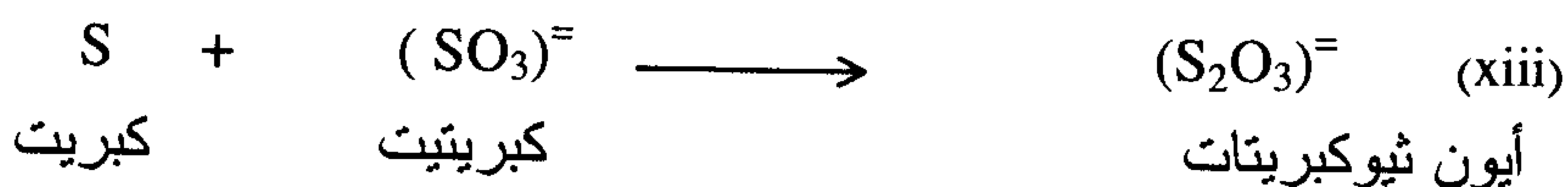
$$CaO + SO_3 \longrightarrow CaSO_4$$

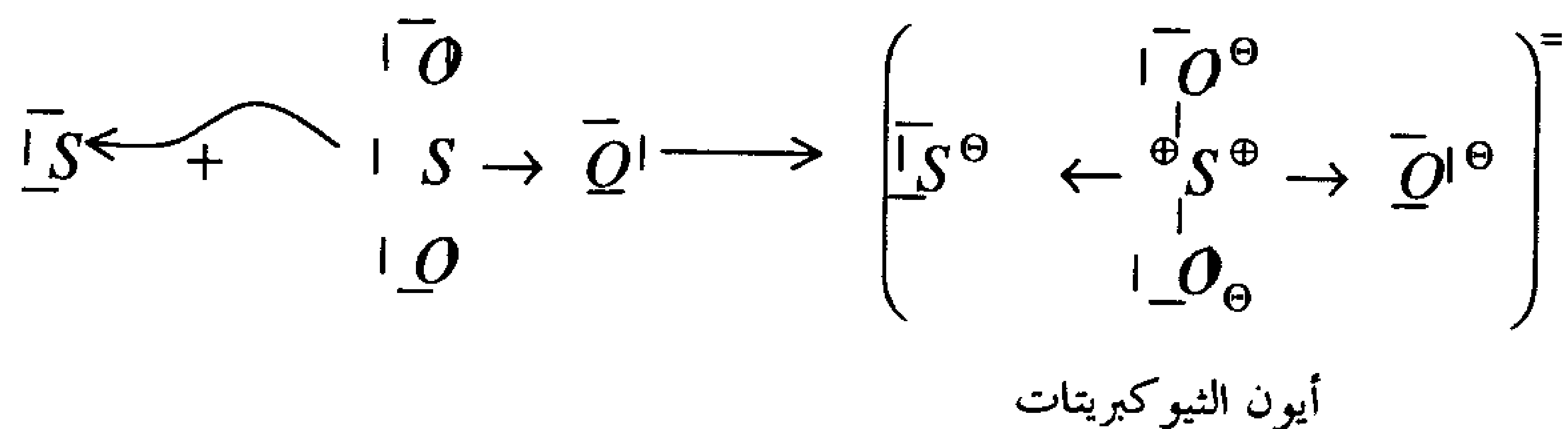
(xi)



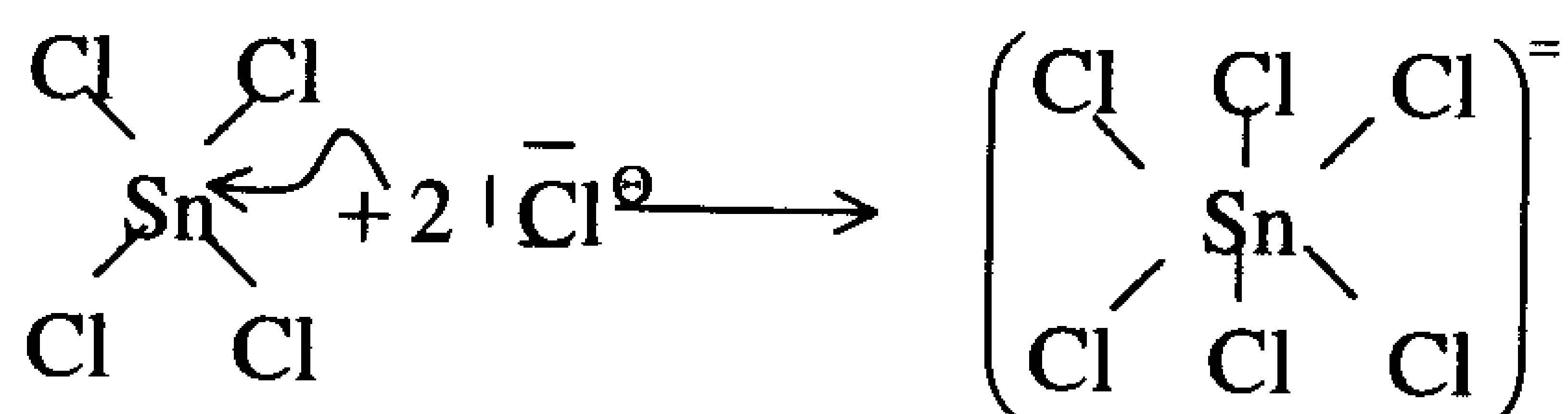


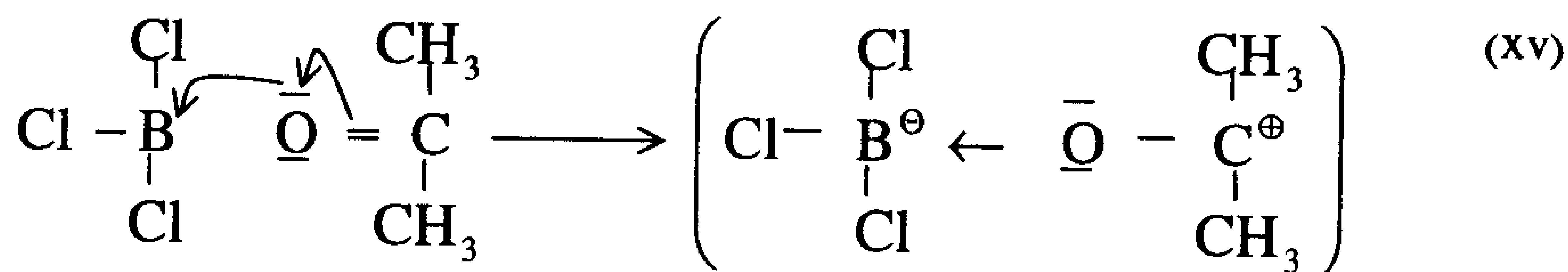
ميثيل أمين قاعدة

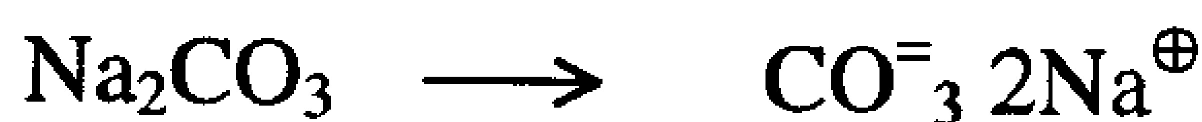

S + $(SO_3)^=$ → $(S_2O_3)^=$ (xiii)
كبريت
كبريتيت
أيون ثيوكبريتات

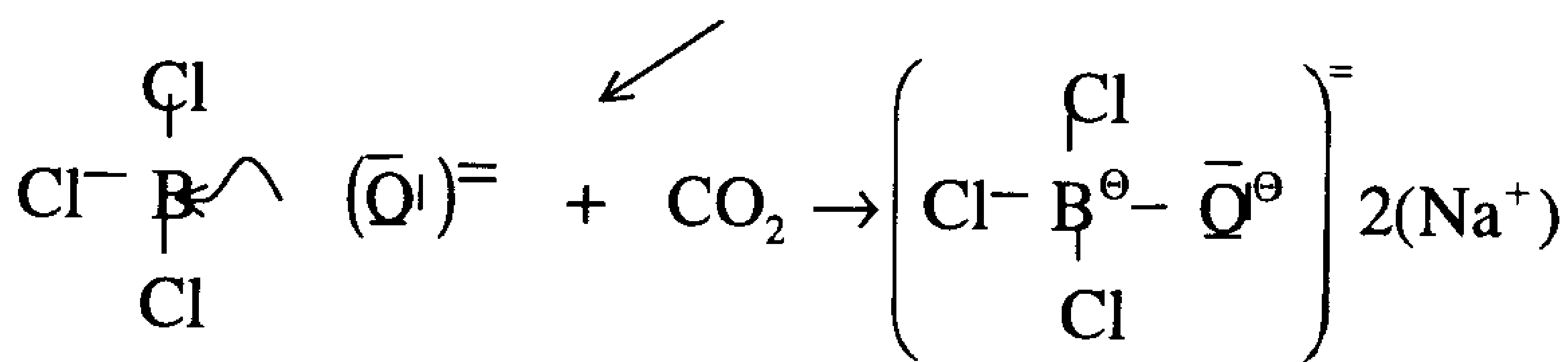

أيون الثيوكبريتات


$SnCl_4$ + $2(Cl)^-$ → $(SnCl_6)^{-2}$ (xiv)

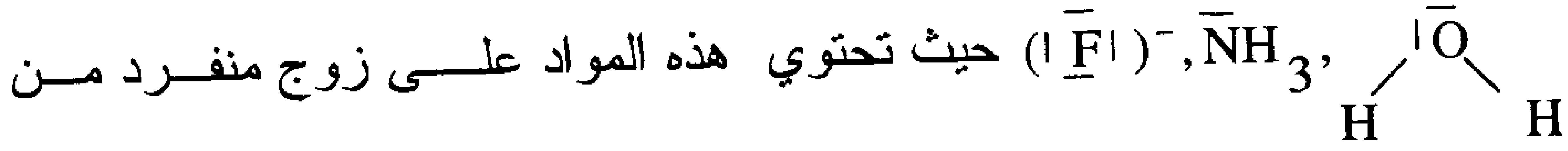



(xv)


Na_2CO_3 → $CO^=_3$ $2Na^{\oplus}$

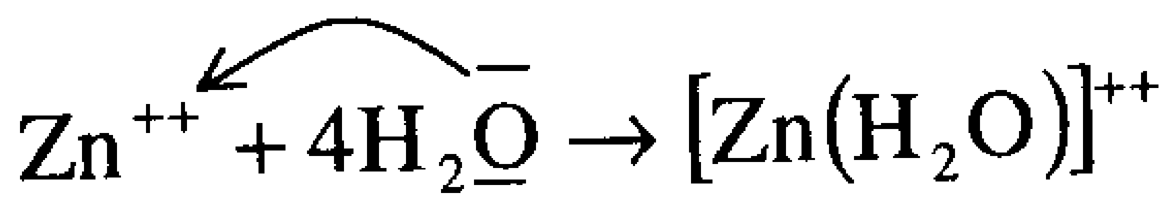

CO_2
$2(Na^+)$

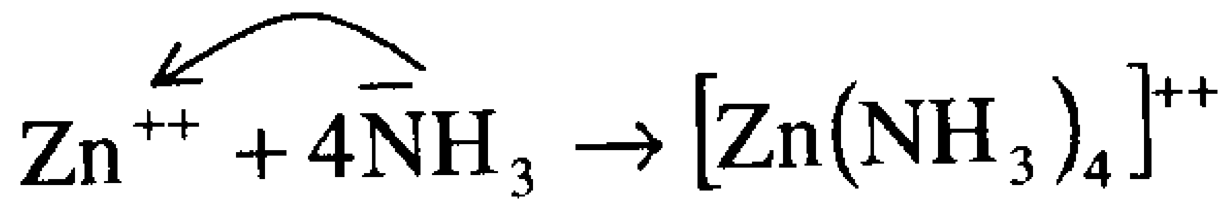
لذلك فإن تعريف لويس للقاعدة لا يختلف أساسا عن تعريف برونستد ولوري لأن أي مادة لكي تستقبل بروتونا (H^+) وهي بتعريف برونستد قاعدة لابد وان تكون تمتلك زوجا منفردا من الإلكترونات كالأمثلة الآتية

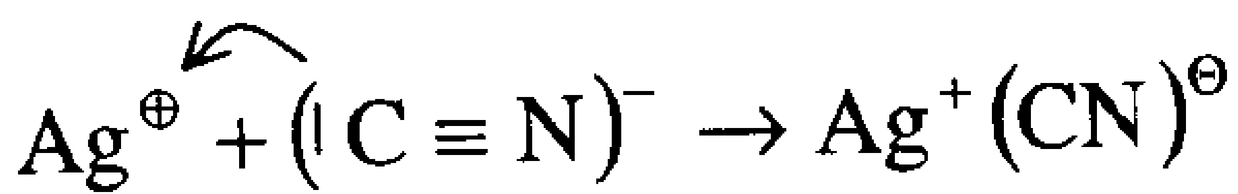


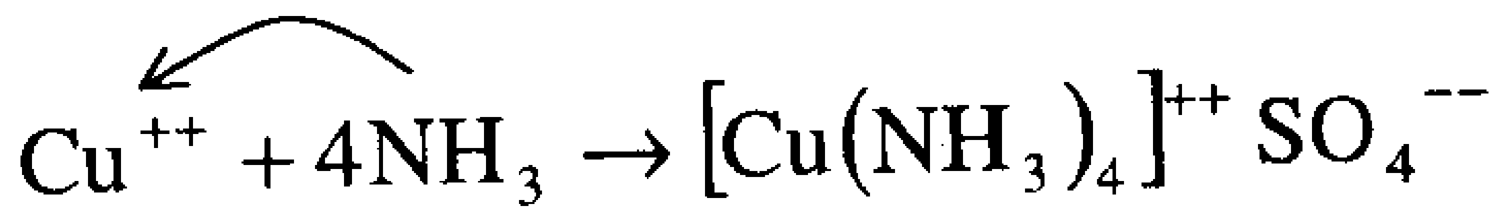
حيث تحتوي هذه المواد على زوج منفرد من الإلكترونات جاهز لاستقبال (H^+) مثل $(H_3O)^{\oplus}$، $(NH_4)^{\ominus}$، (HF) وعليه يمكن القول بأن تعريف أو مبدأ لويس لا يغير كثيرا أو يزيد من عدد المواد التي تحتوي على زوج من الإلكترونات والتي يمكن أن تعطيها لحمض ولكنه من الجهة الأخرى زاد كثيرا من عدد المواد التي يمكن اعتبارها أحماضا وهي المواد التي يمكن استقبالها لزوج من الإلكترونات .

أمثلة :

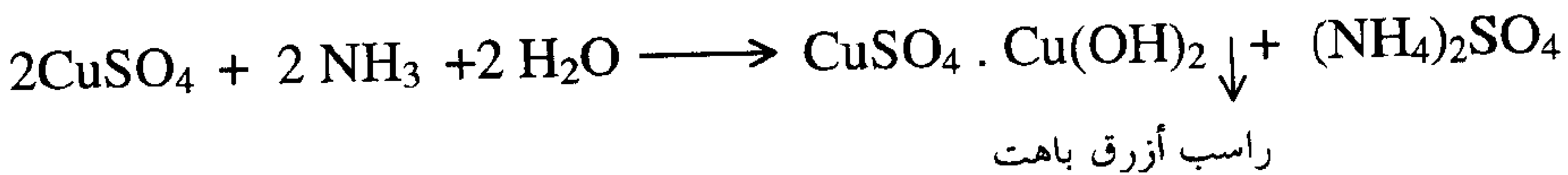




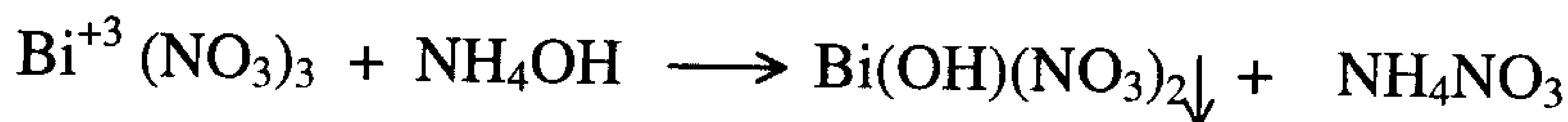




حيث يستخدم هذا التفاعل الأخير للكشف على أيون النحاس أولا وأيضا للتفرقة بينه وبين الكادميوم (Cd^{+2}) وأيون البزموت $(Bi)^{+3}$ بإضافة محلول الامونيا إلى أيون النحاس يتكون راسب أزرق باهت من الملح القاعدي $Cu(OH)_2$. $CuSO_4$ وفقا للتفاعل الأتي :



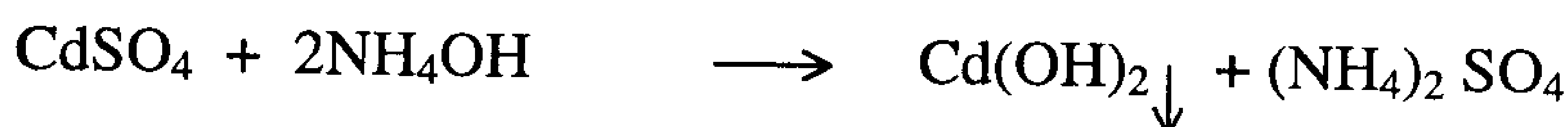
يذوب هذا الراسب في زيادة من الامونيا مكونا محلولا أزرق اللون من متراكب كبريتات النحاس والامونيا هو (رباعي أمين كبريتات النحاس) (تفرقة بين النحاس والبزموت) حيث لايذوب راسب (Bi^{+3}) مع الامونيا .



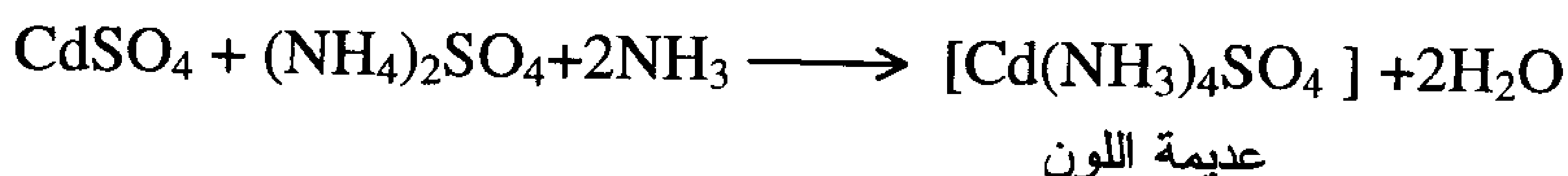
$$Bi^{+3}(NO_3)_3 + NH_4OH \longrightarrow Bi(OH)(NO_3)_2\downarrow + NH_4NO_3$$

نترات البزموت القاعدية

بينما لا يذوب هيدروكسيد الكادميوم المتكون أولا ولكنه يذوب في زيـــادة مـــن الامونيا مكونا رباعي أمينى كبريتات الكادميوم عديمة اللون .



$$CdSO_4 + 2NH_4OH \longrightarrow Cd(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$



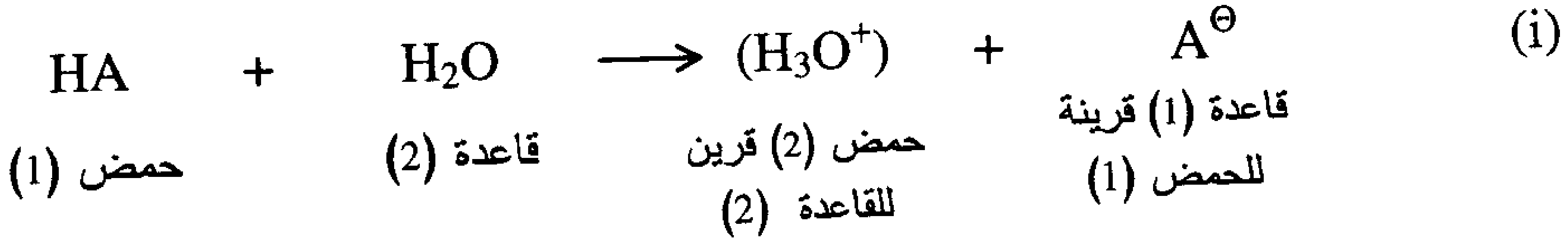
$$CdSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2NH_3 \longrightarrow [Cd(NH_3)_4SO_4] + 2H_2O$$

عديمة اللون

القوى النسبية للأحماض والقواعد

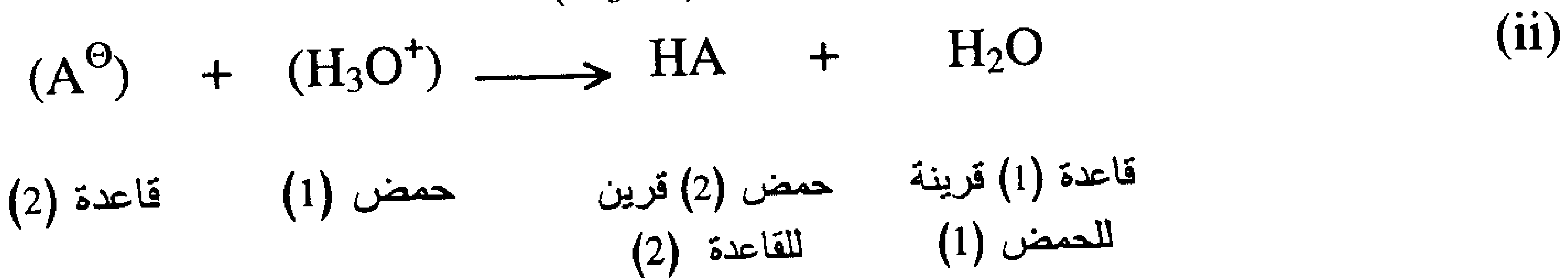
(Relative Strength of Acids and Bases)

قوة أي حمض (HA) في محلول مائي هو مقياس لمقدرته على منح بروتـــون (H^+) لجزئي الماء .



$$HA + H_2O \longrightarrow (H_3O^+) + A^{\Theta} \qquad (i)$$

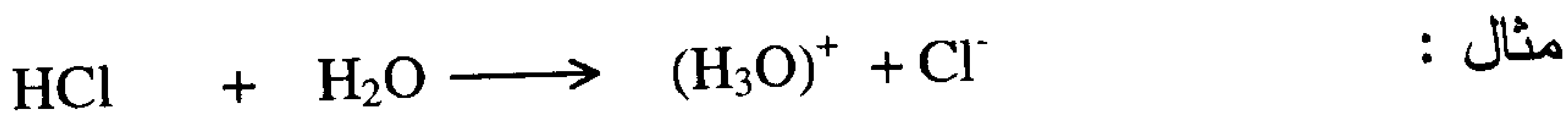
ولأي مدى يمكن لهذا التفاعل أن يمضي من اليسار إلى اليمين هو أيضاً مقيـاس للقاعدة القرينة(A^{Θ}) لتقبل بروتوناً (H^+) من (H_3O^+) .



$$(A^{\Theta}) + (H_3O^+) \longrightarrow HA + H_2O \qquad (ii)$$

فإذا تغلب التفاعل الممثل بالمعادلة(i) على التفاعل الممثل بالمعادلـــة (ii) كـان الحمض (HA) قوياً وقاعدته القرينة (A^{Θ}) ضعيفة

مثال :



$$HCl + H_2O \longrightarrow (H_3O)^+ + Cl^-$$

HCl حمض قوي وقاعدته القرينة (Cl^-) ضعيفة ويمكننا اســتنتاج أن حمــض (HCl) أقوى من (H_3O) لمقدرته على منح برتون (H^+) للماء والماء أقوى كقاعدة من (Cl^-) .

وإذا تغلب التفاعل الممثل بالمعادلة (ii) على التفاعل الممثل بالمعادلة (i)كـــان الحمض (HA)ضعيفاً وقاعدته القرينة (A^{Θ}) قوية .

مثال :



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons (H_3O^+) + (CH_3COO)^-$$



$$HCN + H_2O \rightleftharpoons (H_3O^+) + (CN^{\Theta})$$

حمض الأستيك والسيانيك أحماض ضعيفة وقواعـــدها $(CH_3COO)^-$، (CN^-) قواعد قوية . ويمكننا استنتاج أن القاعدة القوية يمكنها جذب البروتون بقوة ولذلـــك فهي قرينة الحمض الضعيف ويمكننا كذلك الوصول إلى الاستنتاج الآتي .

في تفاعل لحمض وقاعدة فإن اتجاه الاتزان يؤدي إلى تكوين الحمض والقـــاعدة الأضعف ففي تفاعل الماء مع حمض (HCl) يكون تركـــيز أيـــون الـــهيدرونيوم (H_3O^+) وأيون الكلوريد (Cl^-) عند الاتزان عاليا بينما في تفاعل حمض الاســـتيك (CH_3COOH) والماء يكون تركيز أيون الهيدرونيوم (H_3O^+) وأيـــون الاســـيتات $(CH_3COO^{\ominus})$ منخفضا وهما الحمض الأقوى والقاعدة الأقوى .

والجدول (1-7) توضح ترتيب الأحماض والقواعد وفقا لقوتها النسبية .

جدول (1-7) ترتيب قوى الأحماض والقواعد

اتجاه تزايد قوة الحمض (↑) — اتجاه تناقص قوة الحمض (↓) — اتجاه تناقص قوة القاعدة (↑) — اتجاه تزايد قوة القاعدة (↓)

الحمض	قاعدته القرينة
$HClO_4$	$(ClO_4)^{\ominus}$
HCl	$(Cl^{\ominus})$
H_2SO_4	$(HSO^{\ominus}_4)$
HNO_3	$(NO^{\ominus}_3)$
(H_3O^+)	H_2O
H_2SO_3	$(HSO^{\ominus}_3)$
$(HSO_4^{\ominus})$	$(SO_4^{=})$
H_3PO_4	$(H_2PO^{\ominus}_4)$
HF	$(F^{\ominus})$
CH_3COOH	$(CH_3COO^{\ominus})$
H_2CO_3	$(HCO_3)^{\ominus}$
H_2S	$(HS)^{\ominus}$
$(HSO_3^{\ominus})$	$(SO_3)^{-2}$
HCN	$(CN)^-$
$(NH_4^{\oplus})$	NH_3
$(HCO^{\ominus}_3)$	$(CO_3)^{-2}$
$(HS^{\ominus})$	$(S^{=})$
(H_2O)	$(OH^{\ominus})$
NH_3	$(NH_2^{\ominus})$
$OH^{\ominus}$	$(O^{=})$

في هذا الجدول .في العمود الأيسر رتبت الأحماض وفقا لتناقص قوتها (وهـــي مقدرتها على منح H^+) وفي العمود الأيمن رتبت القواعد القرينة لـــهذه الأحمـــاض وفقا لتزايد قوتها (وهي مقدرتها على الاتحاد أو استقبال H^+).

فإذا أخذنا الحمض الأول $(HClO_4)$ نجده الأقوى حمضيـــة وقاعدتـــه القرينـــة $(ClO_4)^-$ الأضعف قاعدية أي أن العلاقة العكسية بين الحمض وقاعدتـــه القرينـــة واضحة .

التأثير المسوى (Leveling effect)

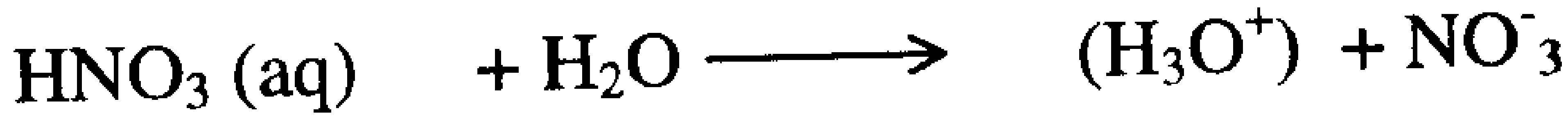
لو أخذنا الأحماض الثلاثة الآتية وهي الأقوى في العمود الأيسر في الجدول (7-1) وفاعلناها مع الماء .



$$HClO_4\,(aq) + H_2O \longrightarrow (H_3O^+) + (ClO_4^-)$$



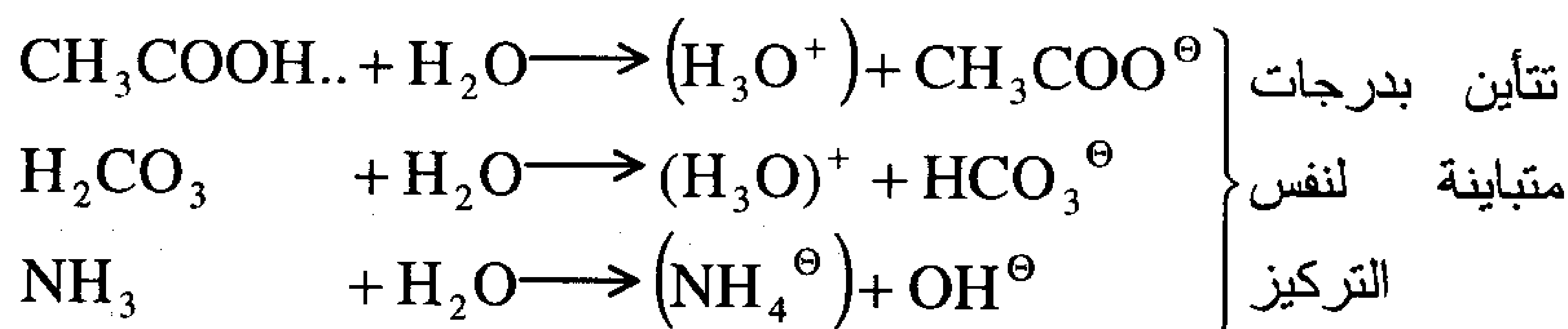
$$HCl\,(aq) + H_2O \longrightarrow (H_3O^+) + (Cl^-)$$



$$HNO_3\,(aq) + H_2O \longrightarrow (H_3O^+) + NO^-_3$$

نجد أن كلا من هذه الأحماض الثلاثة هي أقوى من الحمـــض (H_3O^+) وينتـــج دائما الحمض الضعيف (H_3O^+) ونرى أن المحاليل المائية لهذه الأحماض الثلاثـــة لنفس تراكيزها تبدو وكأنها متساوية وأن الخاصية الحمضية لهذه المحاليل المائيـــة تعود فقط لايون الهيدرونيوم (H_3O^+) الذي تنتجه هذه الأحمـــاض الثلاثـــة بمـــدى متساوى في تفاعلها مع الماء ويمكن القول إن الماء سوى بين قوة هذه الأحمـــاض أو أن الماء له تأثير مساو للأحماض الأقوى من (H_3O^+) وعليه يمكن القـــول أن أقوى حمض في المحلول المائي هو الحمض القرين للماء وهو أيون الـــهيدرونيوم (H_3O^+) ويجـــب الا ننسى أن قوة الرباط بين ذرة (H) والأيون السالب في هـــذه الأحماض القوية الثلاثة يختلف في قطبيته حتى ولو كان تأينها في الماء لايبين هـــذا الاختلاف.

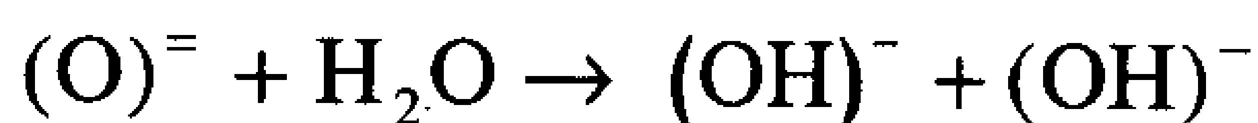
ولو درسنا الفرق بين قوة الأحماض الثلاثة HI , HBr , HCl في مذيب أقـــل قاعدية من الماء نجدها تختلف كثيرا عن بعضها في قابليتها أو اســـتعدادها لمنـــح بروتونها لهذا المذيب .فإذا أخذنا الأحماض الثلاثة HI,HBr , HCl الهالوجينية وإذا أذيبت في مذيب مثل الميثانول (CH_3OH) وهو أقل قاعدية من الماء فـــإن مـــدى تأينها يزداد بالترتيب HI,HBr,HCl موضحا أن جزئ الماء كقاعدة قوية مقارنـــة بالقواعد القرينة $(I)^-,(Br)^-,(Cl)^-$ للأحماض القويةHI ,HBr , HCl حيث التـــأين يكون تاما تقريبا لهذه الأحماض في محاليلها المائية، بينما نرى أو على العكس فـــي ذلك أن الأحماض الأضعف أو الأقل قوة من (H_3O^+) لاتسوى قوتها بالمـــاء أي أن الأحماض الثلاثة الأتية الاسيتيك، الكربونيك والامونيا وكل الأحماض الأقل قوة من (H_3O^+) ولنفس التركيز تظهر اختلافا واضحا في درجة تأينها .



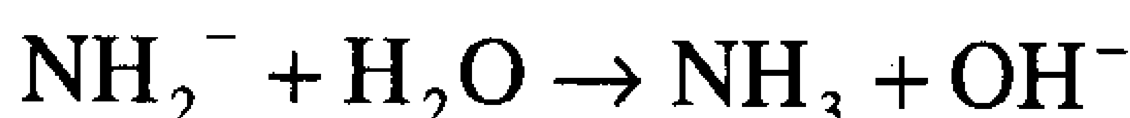
$$\left.\begin{array}{l} CH_3COOH.. + H_2O \longrightarrow (H_3O^+) + CH_3COO^{\ominus} \\ H_2CO_3 \quad + H_2O \longrightarrow (H_3O)^+ + HCO_3^{\ominus} \\ NH_3 \quad + H_2O \longrightarrow (NH_4^{\ominus}) + OH^{\ominus} \end{array}\right\}$$

تتأين بدرجات متباينة لنفس التركيز

و كما سوى الماء بين قوة الأحماض فإنه أيضا يسوى بين قوة القواعد ونجـد أن أقوى قاعدة يمكنها التواجد في المحلول المائي هو أيون الهيدروكسيد (OH^-) وهـــو القاعدة القرينة للماء (H_2O) فالقواعد القوية في ذيل العمود الأيمن وهـــي قواعـــد أقوى من الماء نجد أن أيون الأكسيد ($O^=$) وأيون الأميد ($NH_2^{\ominus}$) تتفاعل مع المـلء بواسطة نزع بروتونه تفاعلا تاما في اتجاه واحد .



$$(O)^= + H_2O \rightarrow (OH)^- + (OH)^-$$

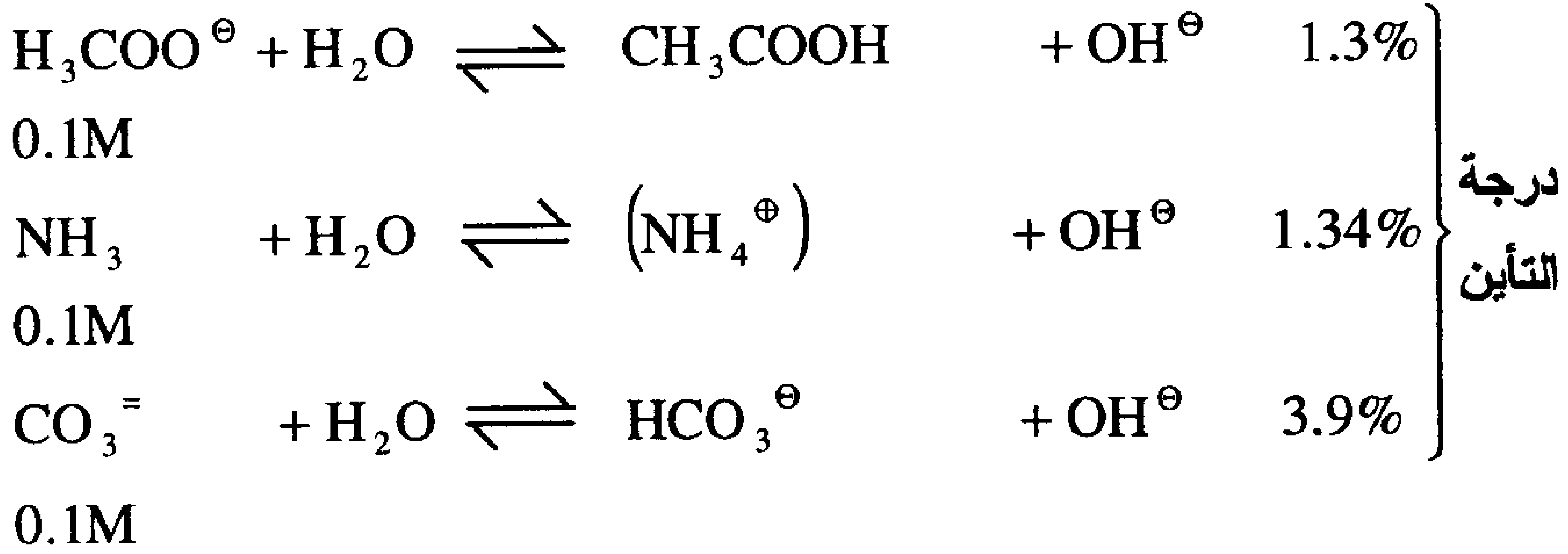


$$NH_2^- + H_2O \rightarrow NH_3 + OH^-$$

وهكذا تبدو هذه القواعد القوية وكأنها لها نفس القوة بتفاعلها مـــع المـــاء وأن الماء سوى بين قوة هذه القواعد كما سوى بين قوة الأحماض القوية، بينمـــا نـــرى العكس من ذلك أن القواعد الأضعف من (OH^-) ولنفس التركـــيز تختلـــف قواهـــا

النسبية أو تختلف درجة تأينها وتقاس درجة تأينها بتفاعلها مع الماء منتجــة أيــون الهيدروكسيد (OH^-) .

نسبة التأين

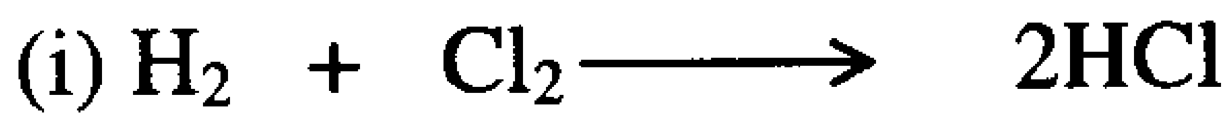


تكوين أو(إنتاج) الأحماض والقواعد والأملاح

A–تكوين الأحماض

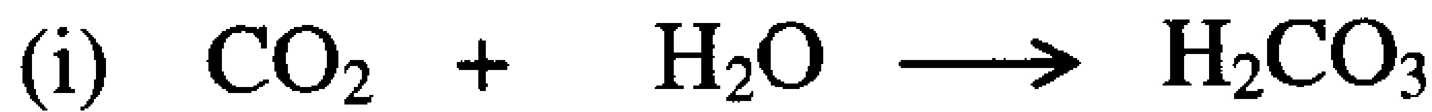
نستطيع أن نجمل تكون الأحماض بأحد الطرق الآتية :

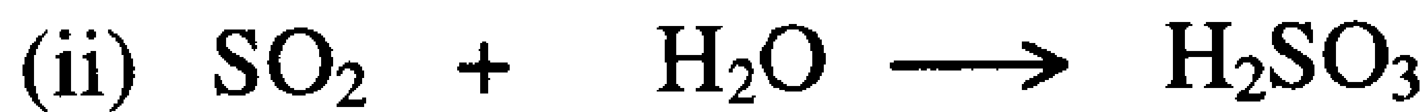
1– الاتحاد المباشر لعنصري الحمض

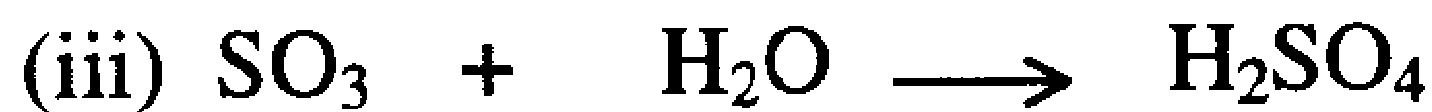


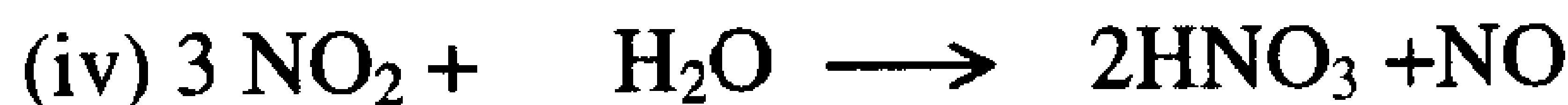


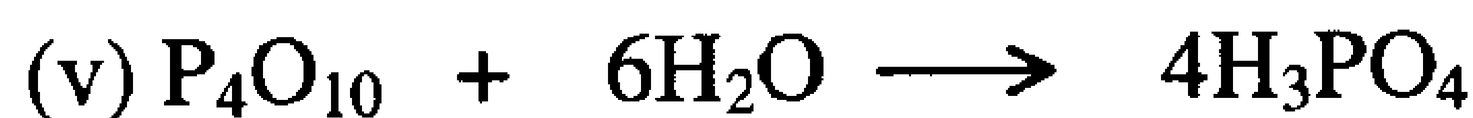
2–تفاعل أو(إذابة) أكاسيد اللافلزات في الماء











3–بتسخين أملاح الأحماض المتطايرة مع الأحماض الغير متطايرة

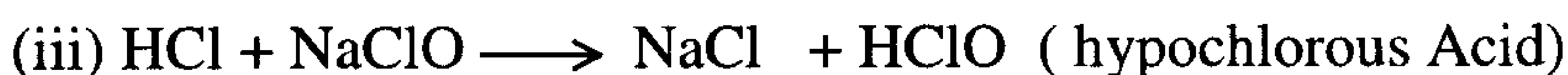

(i) $NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl\uparrow$


(ii) $NaBr + H_3PO_4 \longrightarrow NaH_2PO_4 + HBr\uparrow$

4 بتفاعل الأملاح مع الأحماض الأخرى منتجة رواسب .


(i) $HCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$ (Nitric Aacid)


(ii) $H_2SO_4 + Ba(ClO_3)_2 \longrightarrow BaSO_4\downarrow + 2HClO_3$ (Chloric Acid)


(iii) $HCl + NaClO \longrightarrow NaCl + HClO$ (hypochlorous Acid)

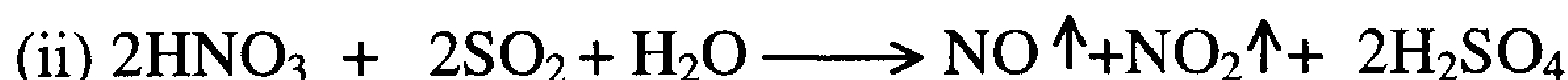
5–بالتميؤ (Hydrolysis)


(i) $PBr_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3HBr$


(ii) $PCl_5 + 4H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 5HCl$

6– بالأكسدة والاختزال (Redox reaction)


(i) $H_2S + I_2 \longrightarrow S + 2HI$


(ii) $2HNO_3 + 2SO_2 + H_2O \longrightarrow NO\uparrow + NO_2\uparrow + 2H_2SO_4$

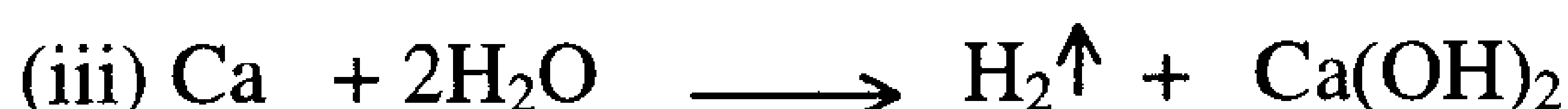
B تكوين القواعد الهيدروكسيلية

نستطيع أن نجمل تكون هذه القواعد بالطرق الآتية :

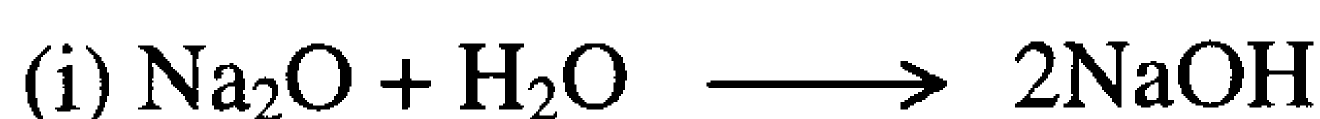
1) بتفاعل الفلزات الأرضية (alkaline earth metals) مع الماء

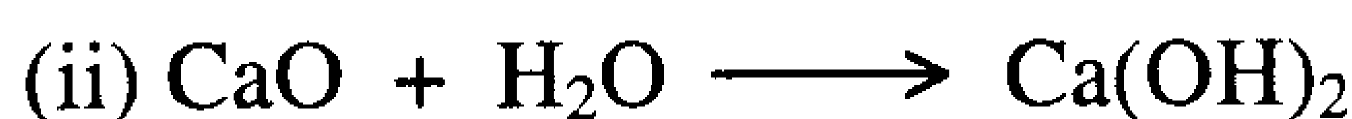

(i) $2K + 2H_2O \longrightarrow H_2\uparrow + 2KOH$


(ii) $2Na + 2H_2O \longrightarrow H_2\uparrow + 2NaOH$

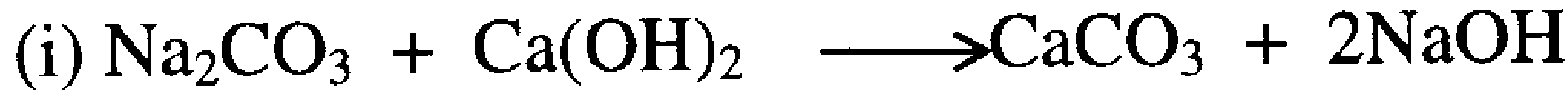

(iii) $Ca + 2H_2O \longrightarrow H_2\uparrow + Ca(OH)_2$

2) بتفاعل أكاسيد الفلزات مع الماء

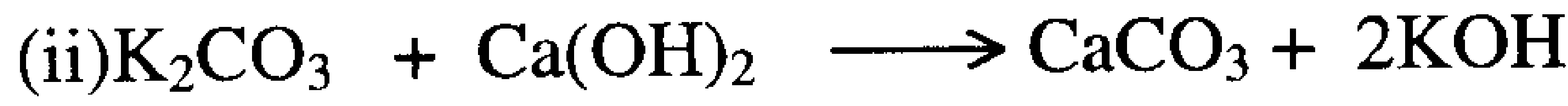

(i) $Na_2O + H_2O \longrightarrow 2NaOH$


(ii) $CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$

3) بتفاعل الأملاح مع القواعد الأخرى مكونه رواسبا



$$\text{(i) } Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + 2NaOH$$



$$\text{(ii) } K_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + 2KOH$$

4)بالتحليل الكهربائي (Electrolysis)



$$2NaCl + 2H_2O \longrightarrow H_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 2NaOH$$

5) بإذابة الأمونيا في الماء



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH$$

C) تكوين الأملاح

كما عرفنا الحمض والقاعدة سابقا يمكننا تعريف الملح بأنه مادة أيونية يمكن أن تختلف في صفاتها ماعدا أيونيتها ومذاقها يمكن أن يكون ملحيا أو مالحا (Salty)، قارصا (Sour)، مرا (Bitter)، حلوا (Sweet) أو لا مذاق لها (Tasteless) ومحاليلها يمكن أن تكون حمضيا أو قاعديا أو متعادلا كما ذكرنا سابقا أو سنرى فيما بعد بالتفصيل في عملية التميؤ وأيضا مصهورها أو محاليلها توصل التيار الكهربائي وتتنوع كعادية، هيدروجينية، هيدروكسيلية وأكسيجينية .

(i)الأملاح العادية (Normal Salts)

وهي التي لاتحتوي على ذرة (H) أو مجموعة (OH) وأمثلتها كلوريد الصوديوم (NaCl) كبريتات البوتاسيوم(K_2SO_4)، فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$.

(ii) الأملاح الهيدروجينية (Hydrogen salts)

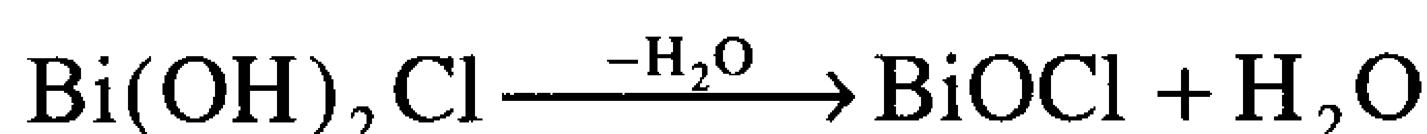
وتتكون عندما يستبدل جزأيا هيدروجين الحامض بفلز وأمثلتها ($NaHCO_3$)، ($NaHSO_4$)، Na_2HPO_4، NaH_2PO_4 .

(iii) الأملاح الهيدروكسيلية (Hydroxy Salts)

وتتكون عندما تستبدل جزءاً من مجموعات الهيدروكسيل لهيدروكسيد فلز أيوني وأمثلتها هيدروكسي كلوريد الباريوم $Ba(OH)Cl$، ثنائي هيدروكسيد كلوريد البزموت $Bi(OH)_2Cl$.

(iv) الأملاح الأكسجينية (Oxysalts)

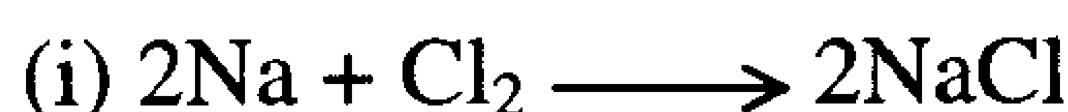
وتتكون عندما تفقد الأملاح الهيدروكسيلية جزئ من الماء وأمثلتها (BiOCl) بزموت أكسيد كلوريد أو أكسي كلوريد البزموت .



$$Bi(OH)_2Cl \xrightarrow{-H_2O} BiOCl + H_2O$$

وتتكون هذه الأملاح بأحد الطرق الآتية

1) بالاتحاد المباشر لعنصري الملح



$$(i)\ 2Na + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl$$

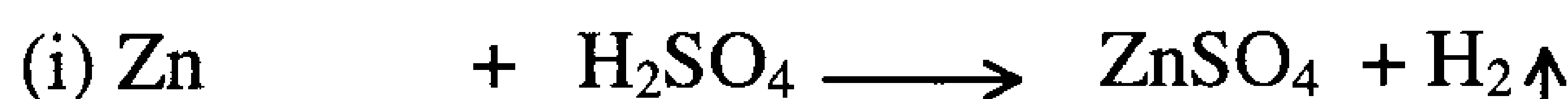


$$(ii)\ Fe + S \longrightarrow FeS$$



$$(iii)\ Fe + Cl_2 \longrightarrow FeCl_2$$

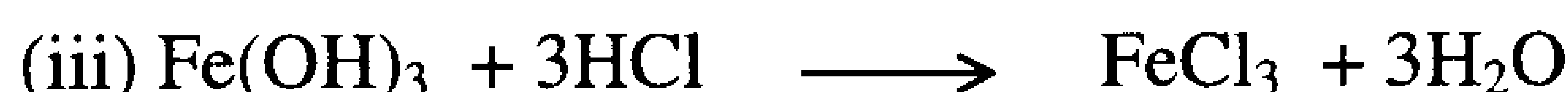
2) بتفاعل الأحماض مع الفلزات أو هيدروكسيد الفلزات أو أكاسيد الفلزات



$$(i)\ Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$$



$$(ii)\ Ca + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2\uparrow$$

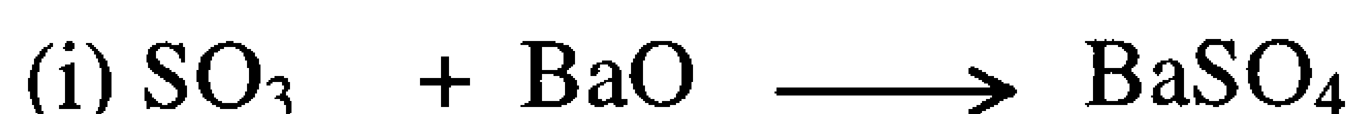


$$(iii)\ Fe(OH)_3 + 3HCl \longrightarrow FeCl_3 + 3H_2O$$



$$(iv)\ CuO + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + H_2O$$

3) بتفاعل انهيدريد الحمض مع انهيدريد القاعدة



$$(i)\ SO_3 + BaO \longrightarrow BaSO_4$$



$$(ii)\ CO_2 + CaO \longrightarrow CaCO_3$$

4) بتفاعل الأحماض مع الأملاح



(i) $BaCO_3 + 2HCl \longrightarrow BaCl_2 + H_2O + CO_2$



(ii) $BaCl_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2HCl$

5)بتفاعل أملاح مع أملاح أخرى في المحاليل المائية لهذه الأملاح



(i) $AgNO_3 + NaCl \longrightarrow \underline{AgCl}\downarrow + \underline{NaNO_3}$



(ii) $ZnCl_2 + Na_2S \longrightarrow ZnS + 2NaCl$

علاقة قوة الحمض بصيغته البنائية

Strength of the acid and its molecular (formula) structure

لمناقشة علاقة البنية الجزيئية وقوة الحمض يكـــون مـــن الضـــروري تقســـيم الأحماض إلى قسمين رئيسين (I) الهيدريدات (ii) الأحماض الأكسجينية .

1) **الهيدريدات أو الأحماض الهيدريدية** (Hydrid acids) مثل H_2S،HCl .

حيث هناك عاملان يؤثران على قوة الحمض لهيدريد العنصر وهمـــا ســـالبية العنصر الكهربائية وحجم ذرته فالعامل الأول يمكـــن تقديـــره بمقارنـــة أحمـــاض هيدريدات عناصر دورة (period) في الجدول الدوري بينما العامل الثاني يمكـــن تقديره بمقارنة مجموعة (group) في الجدول الدوري .

* العامل الأول (السالبية الكهربائيـــة لعنـــاصر دورة) .نجـــد أن قـــوة الحمـــض لهيدريدات عناصر دورة في الجدول الدوري تزداد من اليسار إلـــى اليميـــن فـــي الدورة بنفس ترتيب زيادة السالبية الكهربائية لهذه العناصر حيث نتوقـــع للعنصـــر الأكثر سالبية أن يسحب إلكترونات من الهيدروجين ويسهل تحررهـــا كـــبروتون . فلو أخذنا في الاعتبار F، O،N عناصر الدورة الثانية نجد أن السالبية الكهربائيـــة لهذه العناصر تزداد بالترتيب $N<O<F$ وتزداد قوة أحمـــاض هيدريداتـــها بنفـــس الترتيب فنجد $NH_3<H_2O<HF$.ولو بحثنا في المحاليل المائية لهذه الـــهيدريدات الثلاثة نجد الأتي .

$NH_3\,(aq) + H_2O \rightleftharpoons (NH_4^+)aq + OH^-(aq) \longrightarrow$ محلول قاعدي

ويتحلل الماء إلى مدى صغير مكونا تركيز قليل من أيـــون الـــهيدرونيوم(H_3O^+) وأيون الهيدروكسيد $(OH^-)aq$

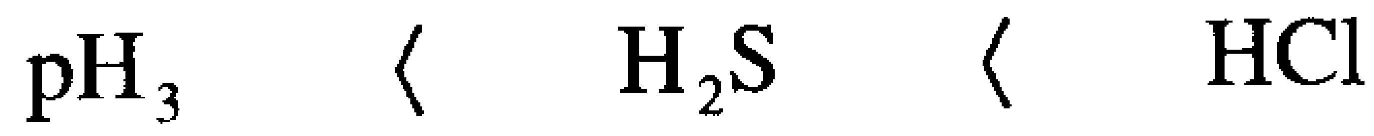
$H_2\bar{O} + H_2O \rightleftharpoons (H_3O^+) + OH^- \longrightarrow$ محلولا متعادلا إذا كان الماء نقيا

بينما محلولا مائيا لفلوريد الهيدروجين (HF) يكون حمضيا



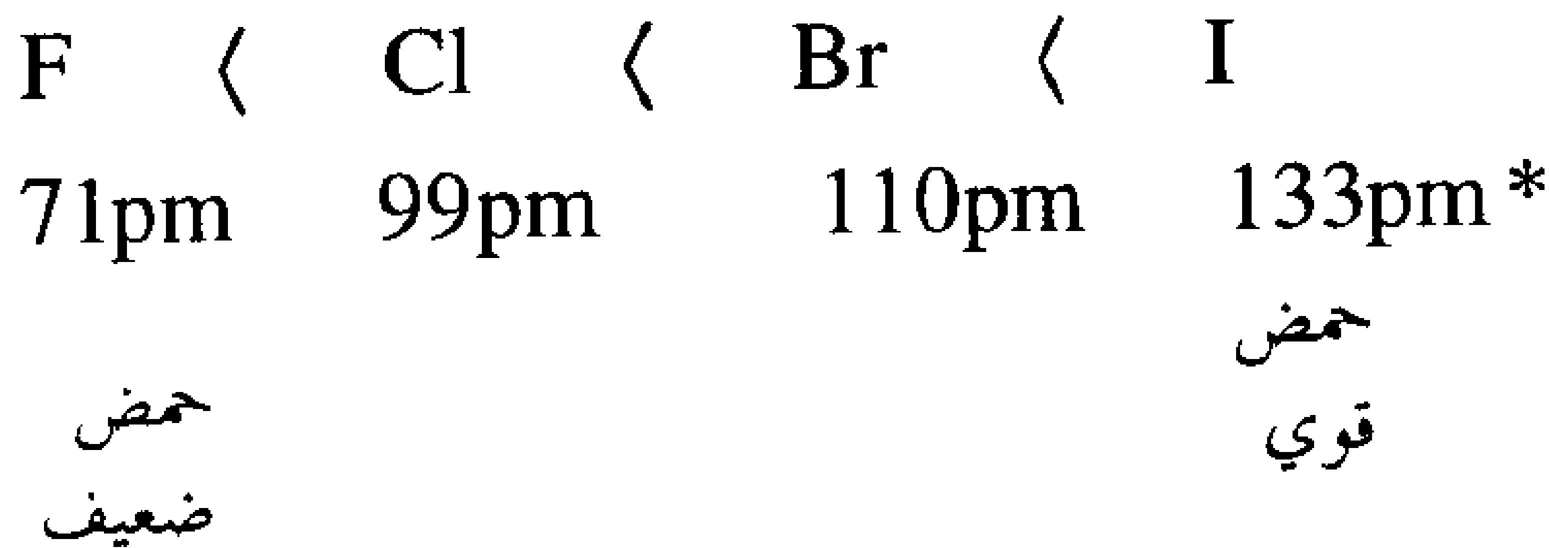
$$HF(aq) + H_2O \rightleftharpoons (H_3O^+)aq + F^{\Theta}aq$$

ولو أخذنا في الاعتبار P, S, Cl عناصر الـــدورة الثالثـــة نجــد أن ســـالبيتها الكهربائية تزداد من اليسار إلى اليمين أي P<S<Cl وتزداد قوة هذه الـــــهيدريدات بنفس الترتيب حيث نجد الفسفور لايتفاعل مع الماء بينما الكبريت يكـــون كـــبريتيد الهيدروجين (H_2S) كحمض ضعيف بينما الكلور يكون حمضا قويا هو(HCl)



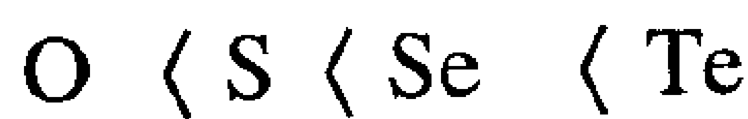
لاتتفاعل في الماء	حمض ضعيف	حمض قوي

ولو درسنا حمضية هيدريدات عناصر المجموعة VI(A)، VII (A) نجـــد أن هناك عاملين يؤثران على قوة الحمض هما الســـالبية الكهربائيـــة وحجـــم الـــذرة المركزية حيث يكون حجم الذرة المركزية هو الأهم فـــي تحديـــد قـــوة حمضيـــة الهيدريد ضمن مجموعة في الجدول الدوري فإذا تعارض تأثير هذين العاملين فـــإن تأثير حجم الذرة هو الذي يتغلب حيث يسهل نزع بروتون الهيدريد كلما كان حجـــم الذرة المركزية كبيرا وحيث إن نصف قطر الذرات للمجموعة (VIIA) تزداد مـــن الذرة الأخف إلى الأثقل وفقا للتالي

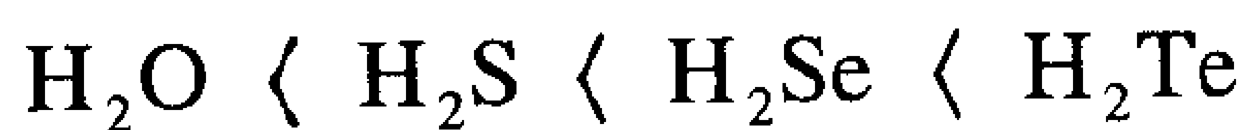


نجـــد أن ترتيب قوة حمضية هـــذه العناصر ليس بترتيب حجومها حيـــث إنHI هو أقوى هذه الأحماض .

نجد أيضا نصف قطر عناصر المجموعة (VIA) تزداد من أعلى إلى أســفل أي من الذرة الأخف إلى الأثقل .



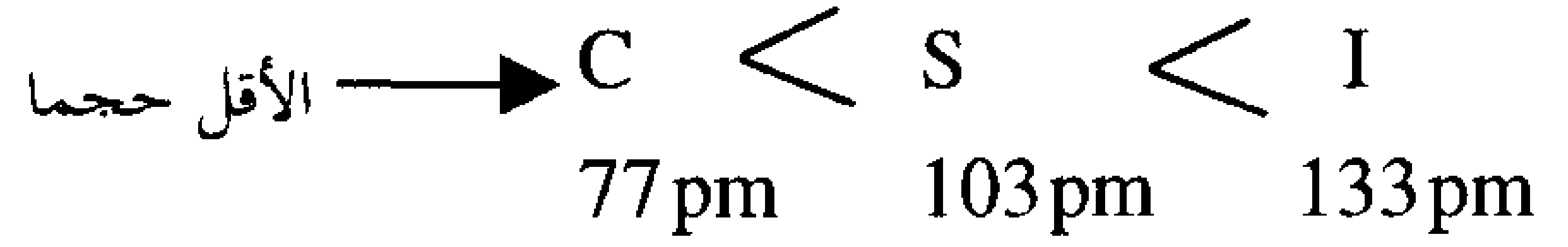
وعليه نجد أن ترتيب قوة هذه الأحماض هو نفس ترتيب حجوم ذراتها



---

* pm= بيكومتر

وإذا قارنا هيدريدات العناصر I,S,C وهي تتبع مجموعات مختلفة ولكن أنصاف أقطارها مختلفة



بينما سالبيتها الكهربائية تقريبا متساوية (2.5)

ولذلك نجد أن حمضية هيدريداتها تزداد مع زيادة حجم الذرة المركزية



2)الأحماض الأكسجينية (Oxyacid)

(A) أحماض تحتوي على ذرة أكسجين واحدة: وجميعها تشترك في البنية العامة $\left(H \overset{a}{-} O \overset{b}{-} Z\right)$ حمض بذرة (O) واحدة حيث ذرة الهيدروجين الحمضية لهذه الأحماض مرتبطة بذرة الأكسجين عن طريق الرباط (a) والعامل الرئيسي في تحديد قوة الحمض هو السالبية الكهربائية للذرة (Z) .

فإذا كانت الذرة (Z) فلزا سالبيته الكهربائية ضعيفة مثل (Na) فإن إلكترونات الرباط(b) ستنحاز تماما تقريبا لذرة(O) حيث سالبيتها الكهربائية كبيرة فإن المركب سيكون هيدروكسيد أيونيا أي قاعدة مثل $H - \overline{O} - Na$ ،$H - \overline{O} - K$

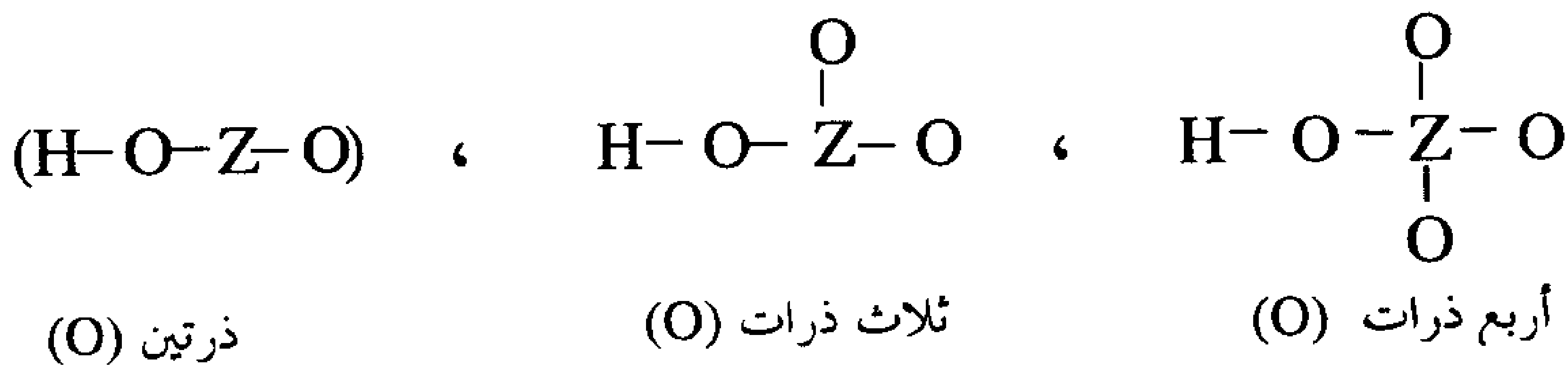
وإذا كانت الذرة (Z) لافلزا سالبيته الكهربائية كبيرة مثل الهالوجين (X) فإن الوضع سيكون مختلفا حيث إلكترونات الرباط (b) ستكون رباطا تساهميا قويا وليس أيونيا وتسحب الذرة Z إلكترونات من ذرة الأكسجين (O) ومن ثم تسحب ذرة الأكسجين إلكترونات من الرباط (a)$\left(H \overset{a}{-} O\right)$ بعيدا عن ذرة (H) مسهلة تأينها ويكون المركب حمضيا وكمثال على ذلك الحمض $H - \overline{O} - Cl$ حمض الهيبوكلوروس .

وعموما كلما زادت السالبية الكهربائية للذرة (Z) كلما زاد سحب الإلكترونات من الرباط (H-O) (a) بعيدا عن ذرة H ويكون من السهل فقد هذه الذرة كبروتون (H^+) ونجد أن ترتيب قوة هذه الأحماض كالتالي

HOCl 〉 HOBr 〉 HOIحيث تزداد سالبية الذرة(Z) . Cl 〉 Br 〉 I وتزداد قوة هذه الأحماض بنفس الترتيب .

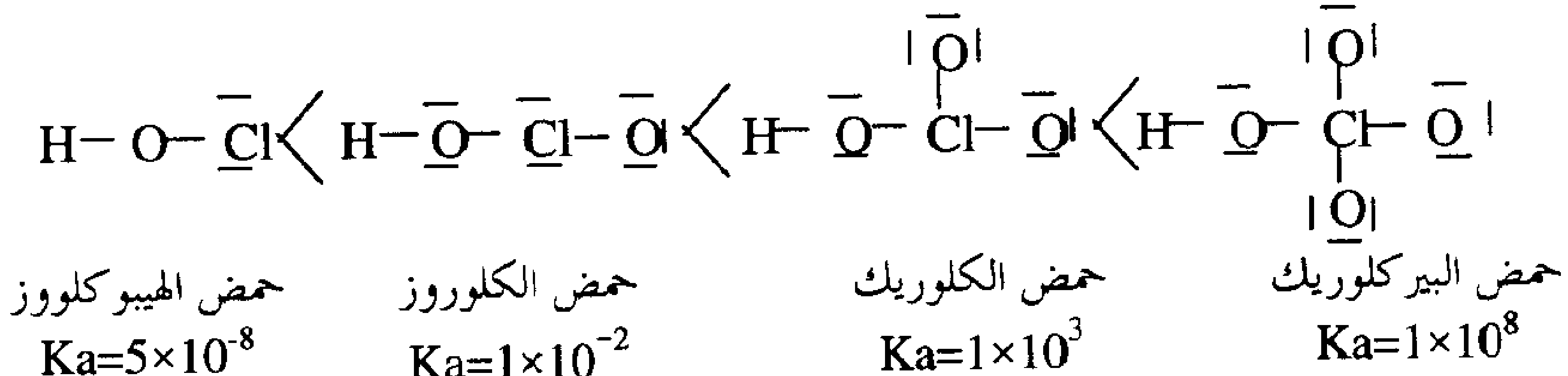
(B) أحماض أكسجينية بأكثر من ذرة أكسجين واحدة .

مثل :



(i) إذا درسنا الأحماض الأكسجينية للهالوجينات (I ,Br, Cl) حيث تمثل الذرة (Z) لذرة هالوجينية نجد أن سالبيه هذه الهالوجينات تزداد وفقا للترتيب I〈Br〈Cl . ونجد أن قوة أحماضها تزداد بنفس الترتيب HCl 〈 HBr 〈 HI حيث ذرات الأكسجين المتزايدة في العدد تسحب إلكترونات بعيدا عن الذرة المركزية (Z) وتجعلها موجبة ومن ثم تجعلها أكثر تأثيرا في سحب الكثافة الإلكترونية بعيدا عن ذرة الأكسجين المرتبطة بذرة هيدروجين الحمض وهذه بدورها تسحب الإلكترونات بعيدا عن ذرة (H) مسهلة انفصالها كبروتون (H^+) وبذلك تزداد قوة الحمض . عليه يكون كلما زادت عدد ذرات الأكسجين المرتبطة بالذرة المركزية (Z) كلما زادت قوة الحمض كما يتضح من ترتيب قوة الأحماض الأكسجينية الهالوجينية الآتية :

(ii) الأحماض الأكسجينية لذرة الكلور .



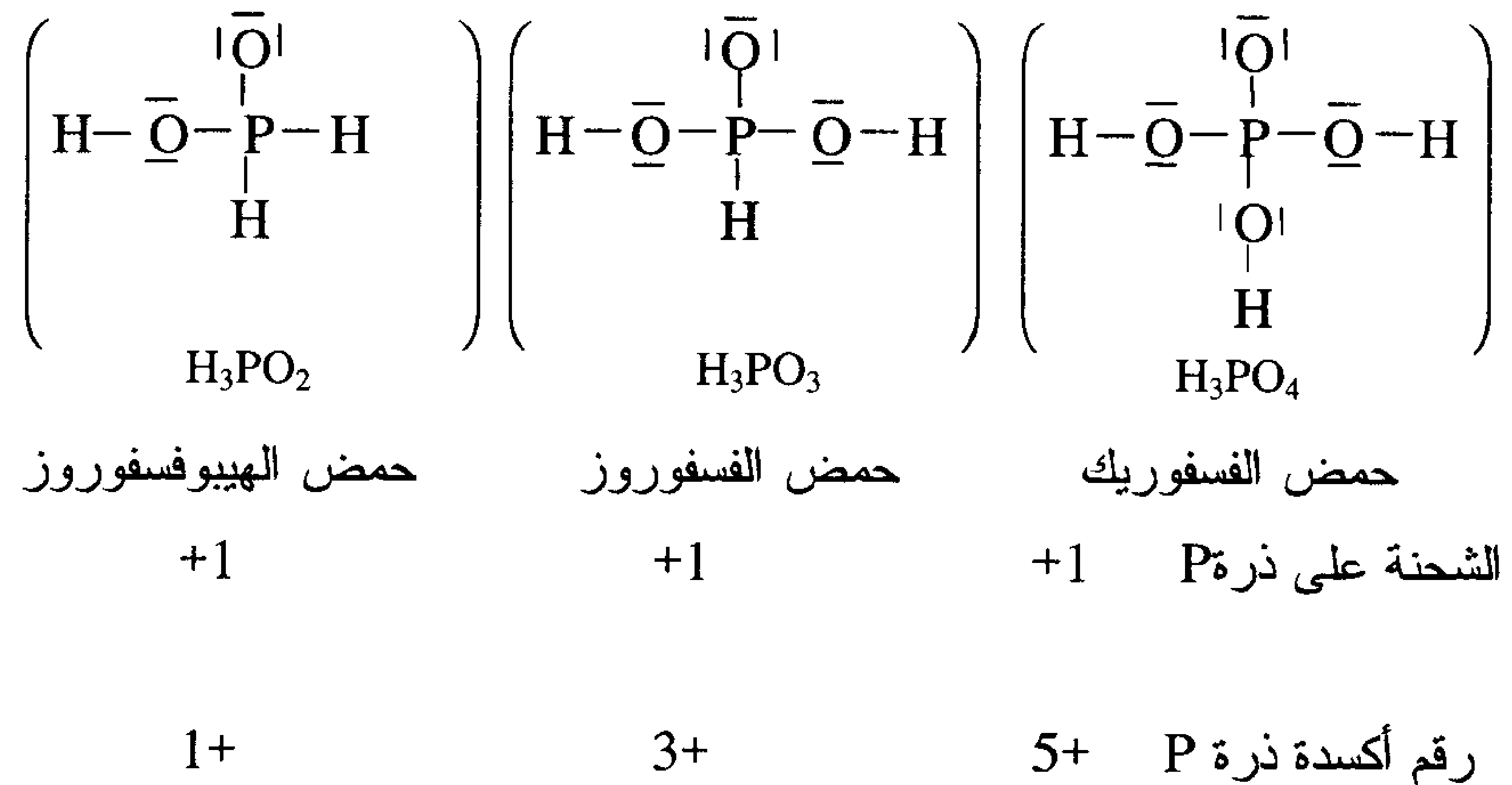
نلاحظ في هذا الترتيب تزداد قوة الحمض كلما زادت الشحنات الموجبة على الذرة المركزية (Cl) كلما انسحبت إلكترونات الرباط (H-O) بعيدا عن ذرة (H) ومن ثم تزداد قوة الحمض .

وباستخدام رقم الأكسدة للأحماض الأكسجينية للكلور نجد أن رقم الأكسدة يزداد مع زيادة الشحنة ولكن هذا مؤشرا لا يعتمد عليه حيث الشحنة هي الأكثر معيارا.

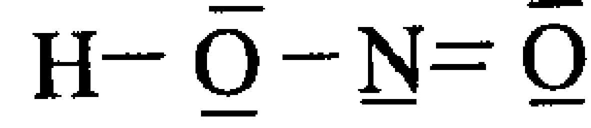
	HOCl	$HOCl_2$	$HOCl_3$	$HOCl_4$
شحنة ذرة الكلور	O	+1	+2	+3
رقم الأكسدة	1+	3+	5+	+7

وسنرى ذلك واضحا بدراسة الأحماض الأكسجينية الفسفورية حيث جميعها أحماض ضعيفة لها نفس القوة ولكن شحنات ذرتها المركزية (P) واحدة ولكن رقم أكسدة ذرة الفسفور المركزية مختلفة إذا يجب الاعتماد على شحنة الذرة المركزية وليس على رقم أكسدتها لتحديد قوة الحمض .

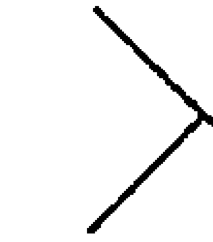
(iii) الأحماض الأكسجينية لذرة الفسفور (P) .



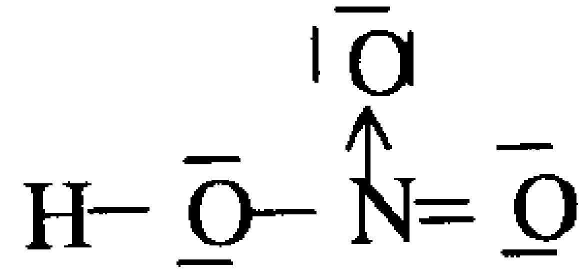
بملاحظة الشحنة على الذرة المركزية(P) نجد أن قوة هذه الأحماض الثلاثة متساوية أي لا يوجد اختلاف بين قوتها وهو الحاصل عمليا . ولو اعتمدنا على رقم الأكسدة لكان هناك اختلاف في قوتها وهذا ليس صحيحا عمليا ويمكننا مقارنة قوة الأحماض الأكسجينية لعدد ذرات الأكسجين المرتبطة بالذرة المركزية (Z) وليس المرتبطة بذرة الهيدروجين الحمضية كما هو الحال في حمض النيتريك والنيتروز،وحمض الكبريتيك والكبريتوز .



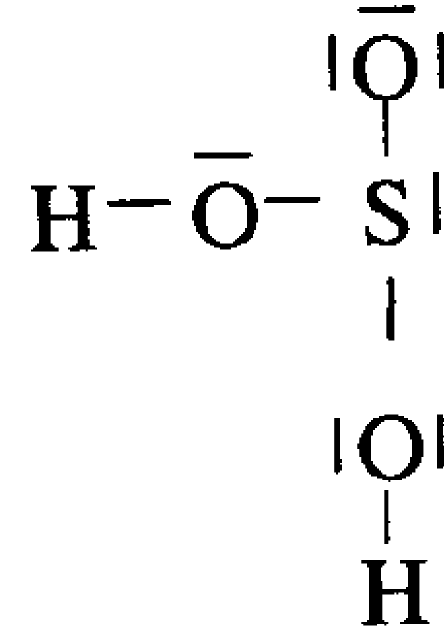
حمض النيتروز (HNO_2)
ذرتى (O)



أقوى من

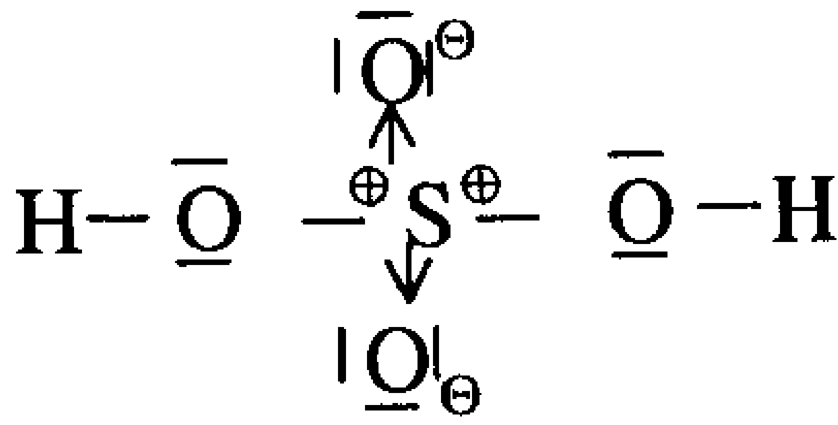


حمض النيتريك (HNO_3)
ثلاث ذرات (O)



حمض الكبريتوز
ثلاث ذرات (O)

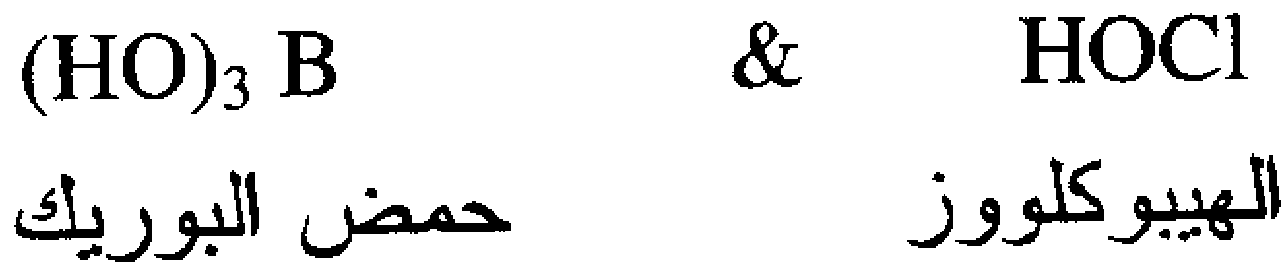
أقوى من



حمض الكبريتيك (H_2SO_4)
أربع ذرات (O)

وعموما قوة الأحماض الأكسجينية التي لها الصيغة العامة $(HO)_m ZO_n$ يمكن مقارنتها وفقا لقيمة (n) وهي عدد ذرات (O) المرتبطة بالذرة المركزية وليس بذرة (H) الحمضية كالأتي .

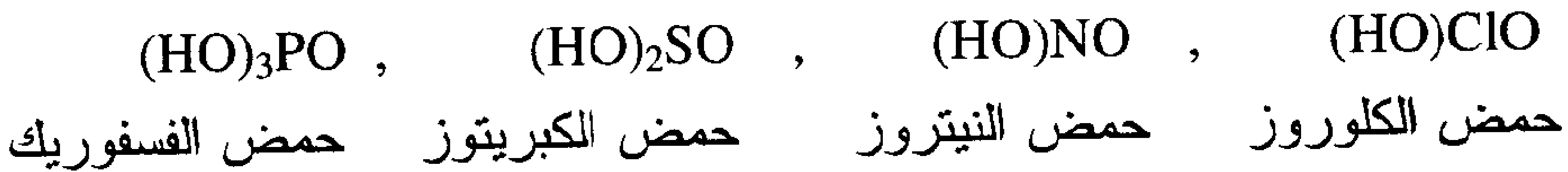
(أ) n=0 يكون الحمض ضعيفا جدا أمثال



$(HO)_3B$ & $HOCl$

حمض البوريك — الهيبوكلوروز

(ب) n=1 يكون الحمض ضعيفا أمثال



$(HO)ClO$, $(HO)NO$, $(HO)_2SO$, $(HO)_3PO$

حمض الكلوروز — حمض النيتروز — حمض الكبريتوز — حمض الفسفوريك

(ج) n=2 يكون الحمض قويا أمثال



$(HO)ClO_2$, $(HO)NO_2$, $(HO)_2SO_2$

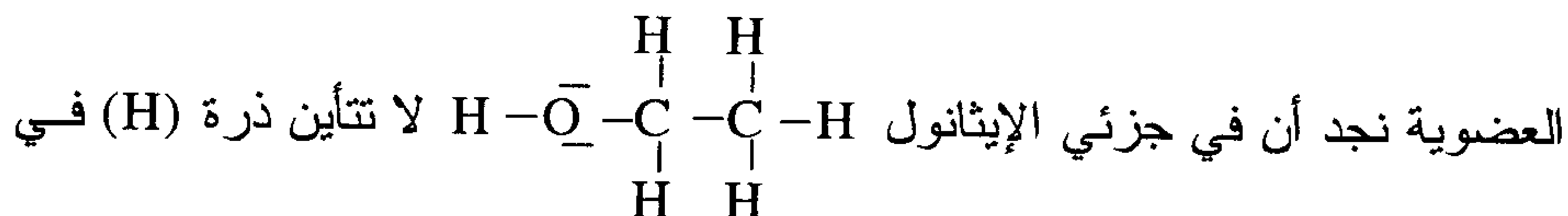
حمض الكلوريك — حمض النيتريك — حمض الكبريتيك

(د) n=3 يكون الحمض قويا جدا أمثال

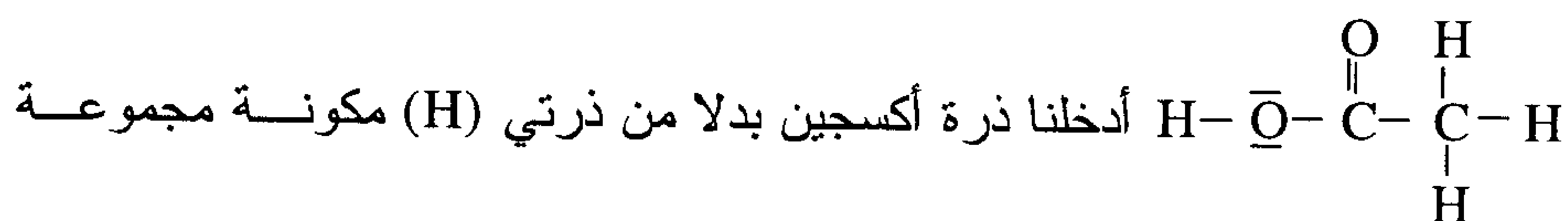


حمض البيركلوريك   حمض البيرأيوديك

تأثير المجموعات الساحبة للإلكترونات (Electron with drawing) في الأحماض



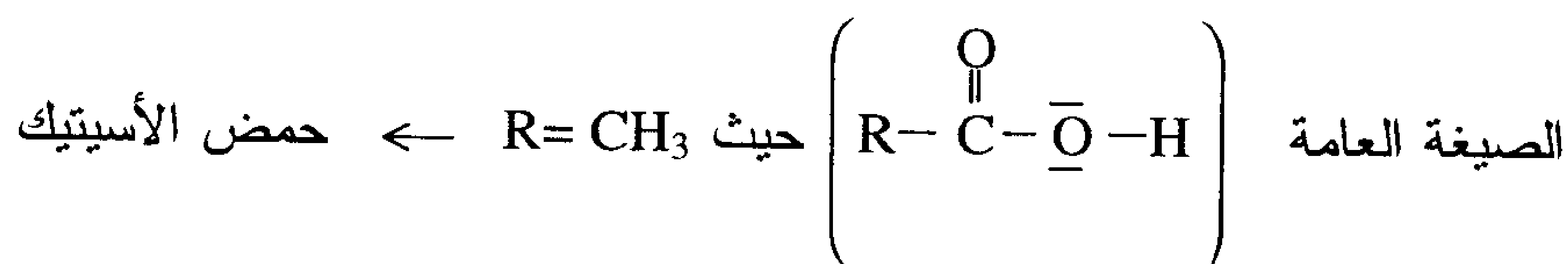
العضوية نجد أن في جزئي الإيثانول لا تتأين ذرة (H) في جزئي الإيثانول بإذابته في الماء . بينما في جزئي حمض الإسيتيك



أدخلنا ذرة أكسجين بدلا من ذرتي (H) مكونة مجموعة الكربوكسيل نجد ذرة الهيدروجين(H) فقط المرتبطة بالرباط (H-O) هي الحمضية وتتأين كحمض ضعيف .

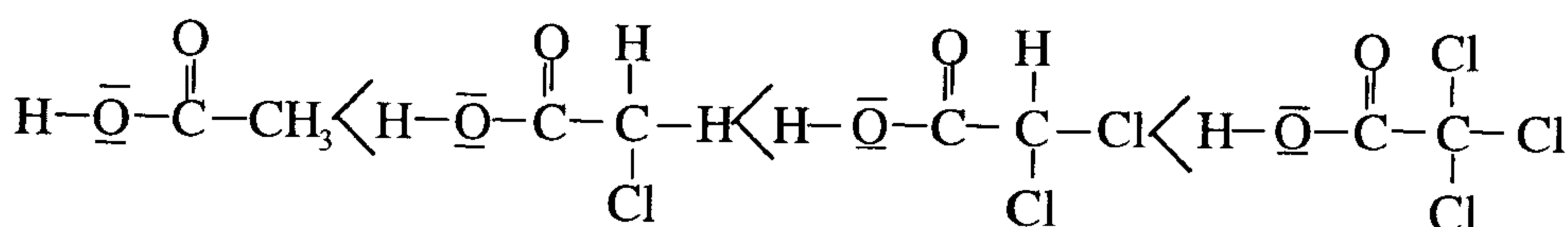
كل الأحماض العضوية هي أحماض كربوكسيلية تتبع المجموعة حيث (n=1) ولها

الصيغة العامة





وباستبدال ذرة الهيدروجين في مجموعة الألكيل (R) بذرة لها سالبية كهربائية كبيرة مثل (Cl) فإن قوة الحمض تزداد



ثالث كلور الأستيك   ثنائي كلور الأستيك   أحادي كلورو الأستيك   حمض الأستيك

الأملاح المتبلرة والتميؤ (Hydrates and Hydrolysis)

يدخل الماء مع أملاح وأيونات معينة مكوناً الملح المائي (Hydrates) ويمكن الحصول على هذه الأملاح المائية بإذابة الملح في الماء ثم تبخير المحلول حيث ينفصل الملح متحداً مع عدد من جزئيات الماء يسمى الملح المائي وتسمى جزئيات الماء المتحدة معه بماء التبلر (water of crystallization or water of hydration)

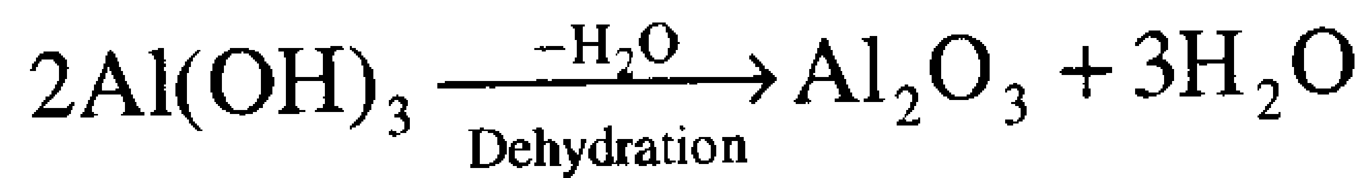
ولقد ثبت ذلك بالتحليل الكيميائي ويمكن لماء التبلر أن يطرد بالتسخين ليعطي الملح اللامائي (Anhydrous salt) وأمثلة ذلك :

كبريتات النحاس المائية (المعروفة بالفيترول الأزرق)($CuSO_4.5H_2O$) وكبريتات المغنيسيوم المعروفة بملح أبسوم ($MgSO_4.7H_2O$) وكبريتات البوتاسيوم والألومنيوم (Alum) المعروفة بالشب [$K\ Al\ (SO_4)_2\ .12H_2O$].وكبريتات الصوديوم المعروف بملح جلوبر ($Na_2SO_4.10H_2O$) وكبريتات النيكل ($NiSO_4$ $.7H_2O$) . وكربونات الصوديوم ($Na_2CO_3\ .10H_2O$) وحمض الكبريتيك ($H_2SO_4.H_2O$) وهيدروكسيد الباريوم ($BaSO_4.8H_2O$) وغاز الكلور ($Cl_2.6H_2O$) وحمض الأكساليك ($H_2C_2O_4.2H_2O$) .

ويمكن أن يتواجد الماء في بلورات الأملاح المائية في خمس صور مختلفة كالأتي:

(1) الماء الهيدروكسيلي Water of Hydroxylation)

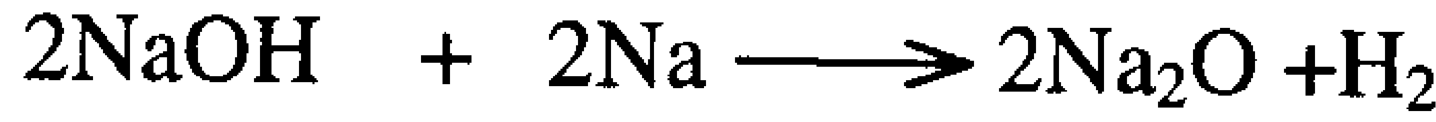
حيث يتواجد الماء في هذه الصورة من الصور الخمس على هيئة أيون هيدروكسيل (OH^-)وهي حالات هيدروكسيد الفلز مثل NaOH،$Mg(OH)_2$، $Al(OH)_3$ ونزع هذه المياه الهيدروكسيلية يغير من بنية المركب ويكون مركباً آخر يختلف عنه كلية .



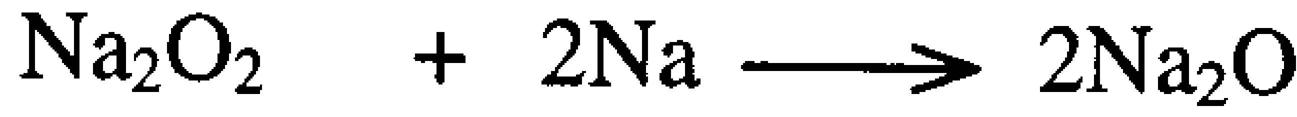
$$2Al(OH)_3 \xrightarrow[\text{Dehydration}]{-H_2O} Al_2O_3 + 3H_2O$$

وعادة ما تحضر أكاسيد الفلزات بتسخين هيدروكسيداتها مثل حالة $Al(OH)_3$ ونترات وكربونات الفلز ولكن أكاسيد الفلزات القاعدية النشطة لا تحضّر بهذه

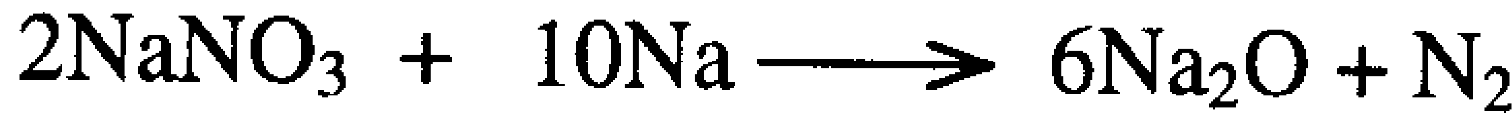
الطريقة لأن هيدروكسيداتها ونتراتها وكربوناتها ثابتة عند تسخينها وتتحلل فقط في درجة الحرارة العالية ولكن نحصل على أكاسيد هذه الفلزات القاعدية بتسخين هيدروكسيداتها أو بيروأكسيداتها أو نتراتها مع الصوديوم ووفقا للتفاعلات الآتية :



$$2NaOH + 2Na \longrightarrow 2Na_2O + H_2$$



$$Na_2O_2 + 2Na \longrightarrow 2Na_2O$$



$$2NaNO_3 + 10Na \longrightarrow 6Na_2O + N_2$$

(2)ماء التبلر (المرتبط بروابط تناسقية)أو الماء الكاتيوني

Water of Coordination or Cation Water

حيث يتواجد الماء في هذا النوع من ماء التبلر مرتبطاً بروابط تناسقية مع الفلز مثل بللورات كبريتات البريليوم ($BeSO_4.4H_2O$) حيث صيغته البنائية $[Be(H_2O)_4]^{++}(SO_4)^{=}$وكبريتات النيكل ($NiSO_4.6H_2O$) وصيغتها البنائية $[Ni(H_2O)_6]^{++}(SO_4)^{=}$ وهذا النوع من الماء هو جزء أساسي وضروري في بنية المركب البلورية ولثبات واستقرار بلوراته بل وتحسب كتله ماء التبلر في حساب وزنه الجزئي .

(3) الماء الأنيوني **(Anion water)**

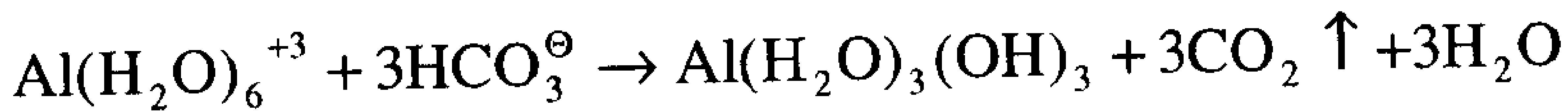
حيث ترتبط بعض جزئيات ماء التبلر مع أنيون المركب أو الملح بواسطة روابط هيدروجينية (Hydrogen bonding) وترتبط بقية جزئيات ماء التبلر بكاتيون المركب أو الملح مثل كبريتات النحاس المائية ($CuSO_4.5H_2O$) حيث نجد أربعة جزئيات لماء التبلر من الخمسة مرتبطة بكاتيون المركب (Cu^{+2}) والجزيئي الخامس بأنيون المركب ($SO_4^{=}$) وتكون صيغته البنائية $[Cu(H_2O)_4]^{+2}[SO_4.H_2O]^{-2}$ حيث تم تأكيد ذلك بدراسته في فرع الكيمياء البلورية وأيضاً لوحظ معملياً أنه عند تسخين كبريتات النحاس المائية يطرد ماء التبلر وتنهار بلوراته وتبقى كبريتات النحاس اللامائية كمسحوق وليس كبلورات ونفس الشيء يحدث مع كبريتات الصوديوم المائية .

(4) ماء الشبكة البلورية (Lattice water)

حيث تتخذ جزئيات ماء التبلر في بعض الأملاح والمركبات مواقع معينة ثابتة في شبكاتها البلورية (ولكنها ليست مرتبطة لابأنيون ولاكاتيون الملح أو المركب) ومثال على ذلك .

ملح كبريتات البوتاسيوم والألومنيوم والمعروف باسم الشب (Alum) . $(KAl(SO_4).12H_2O)$

نجد أن ستة جزئيات من ماء التبلر مرتبطة بأيون الألومنيوم بواسطة روابط تناسقية والست الأخريات هي ماء الشبكة البلورية مرتبة في أماكن محددة حول أيون (K^+) ويعتبر هذا الملح من أهم الأملاح المائية تجاريا حيث يستخدم في صناعة المنسوجات (الصباغة) وفي معالجة مياه الشرب بترويق الماء من المواد والشوائب العالقة إذ تترسب هذه الشوائب في القاع على هيئة هيدروكسيد ألومنيوم وتستخدم عادة قطعة من القماش حيث يلصق الشب مع نسيج القماش وبنفس الأسلوب يستخدم الشب في صناعة الورق بتغطيته بطبقة من هذا الملح ويستخدم الشب أو كبريتات الألومنيوم في أسطوانات إطفاء الحرائق حيث يخلط مع بيكربونات الصوديوم منتجا رغوة من ثاني أكسيد الكربون وهيدروكسيد الالومنيوم الجيلاتيني وفقا للمعادلة الآتية :



$$Al(H_2O)_6^{+3} + 3HCO_3^{\ominus} \rightarrow Al(H_2O)_3(OH)_3 + 3CO_2 \uparrow + 3H_2O$$

ونفس هذا التفاعل يحدث في مسحوق الخبيز الذي يستخدم الشب كحمض .

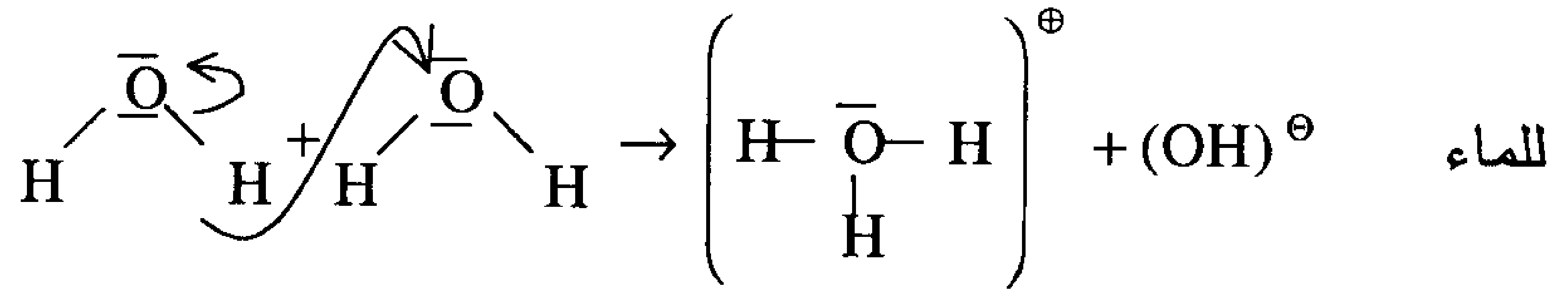
(5) ماء الزيولايت (Zeolite water)

الزيولايت هو نوع من الطين المعروف (mineral Clay) يستخدم في معالجة عسر المياه عن طريق التبادل الأيوني (Ion exchange) وهو عبارة عن شبكة مفتوحة من ثلاثة أبعاد من السليكات (SiO_4) حيث تأخذ جزئيات الماء مواقع عشوائية في شبكته البلورية ويفقد الماء بدون أي تغير ظاهري في بنيته البلورية .

تفاعلات الأحماض والقواعد في محاليل الأملاح (التميؤ Hydrolysis)

في الماء النقي يوجد تركيز ضئيل من أيونات (H^+) أو (H_3O^+) وتركيز مماثل من أيونات الهيدروكسيل (OH^-) ويقال إن الماء النقي متعادل وأيضا أي محلول يتساوى فيه تركيز (H^+)،(OH^-) يكون محلولا متعادلا (PH=7).

والأملاح عندما تذوب في الماء أو تتفاعل معها بطريقة تغير من التركيز المتساوي لأيون الهيدرونيوم ($H_3O^\oplus$) وأيون الهيدروكسيد (OH^-)الناتجين من التأين الذاتي للماء



تفاعل من هذا النوع الذي يدخل فيه الماء كأحد المواد المتفاعلة مع الأملاح يسمى التميؤ (Hydrolysis) وتنقسم الأملاح في تفاعلاتها مع الماء أو في تميؤها إلى أربعة أقسام حيث يتفاعل أنيون الملح أو كاتيونه مع الماء مستقبلا أو مانحا لبروتون (H^+) ويمكن عن طريق ذلك تقدير قاعدية أو حمضية أو تعادل المحلول الناتج بطريقة كيفية وليست كمية .

(1) أملاح ناتجة من تفاعل حمض قوي وقاعدة قوية يكون محلولا متعادلا .

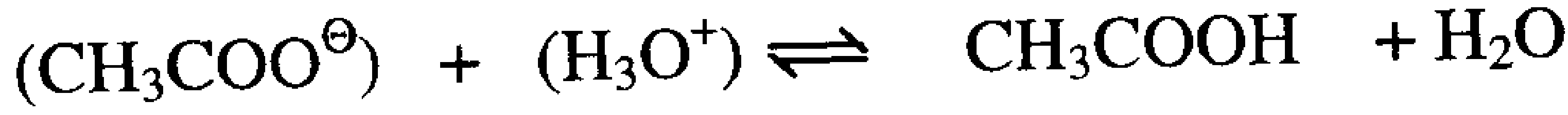
وهذا يعني أن ملحا مثل كلوريد الصوديوم (NaCl) حيث أنيونه(Cl^-) وكاتيونه ($Na^\oplus$) لا يتفاعلان مع الماء بطريقة تغير من تركيز(H_3O^+)، (HO^-) الناتجين من التأين الذاتي للماء ولذلك فهذه الأملاح لا تظهر تميؤا ملحوظا ومحلولها في الماء متعادل (pH=7) .

أمثلة ($NaNO_3$), (Na_2SO_4), (KNO_3) , ($NaClO_4$).

(2) أملاح ناتجة من تفاعل قاعدة قوية وحمض ضعيف

وهذا يعني أن ملحا مثل أسيتات الصوديوم (CH_3COONa) نجد أن أيون الأسيتات (CH_3COO^-) هو أنيون الحمض الضعيف الأسيتيك وبتركيزها العالي

لايمكن أن تتواجد مع تركيز (H^+) أو (H_3O^+) الناتج من التأين الذاتي للماء وينتج عن ذلك تكون حمض أسيتيك غير متأين وفقا للمعادلة الآتية :



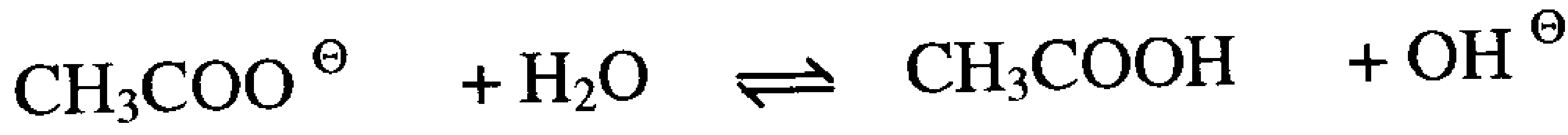
$$(CH_3COO^{\ominus}) + (H_3O^+) \rightleftharpoons CH_3COOH + H_2O$$

ونتيجة لذلك ينحاز اتزان تأين الماء إلى اليمين منتجا (H_3O^+) & (OH^-) أكثر



$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons (H_3O^+) + (OH^-)$$

وتكون النتيجة أن يكون محلول ملح أسيتات الصوديوم في الماء قاعديا نتيجة لتراكم أيون الهيدروكسيد في المحلول وفقا للتفاعل الأتي :



$$CH_3COO^{\ominus} + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^{\ominus}$$

$$pH > 7 \ \& \ K_h = K_w / K_a$$

وبتطبق قانون الاتزان الكيميائي نجد أن ثابت هذا الاتزان Kc

$$K_c = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^{\ominus}][H_2O]}$$

وحيث إن عدد مولات الماء المستهلكة في هذا التفاعل يمكن إهمالها مقارنة بعدد مولات الماء الموجودة في المحاليل المخففة تكون معادلة الاتزان

$$K_c[H_2O] = K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COOH]}$$

حيث الثابت (K_h) هو ثابت التميؤ وتكون قيمتها دالة على مدى التميؤ فإذا كانت K_h صغيرة كان التميؤ صغيرا وكلما كانت قيمتها كبيرة كلما كان التميؤ كبيرا .

ويمكن أن نحدد قيمة (K_h) من عمليتي الاتزان (b& a) .

a) تأين الماء



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]}$$


b) تأين حمض الخليك $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^\ominus$

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^\ominus]} = \frac{[CH_3COOH]K_w}{[CH_3COO^\ominus][H^+]}$$

$$\because \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^\ominus][H^+]} = \frac{1}{K_a}$$

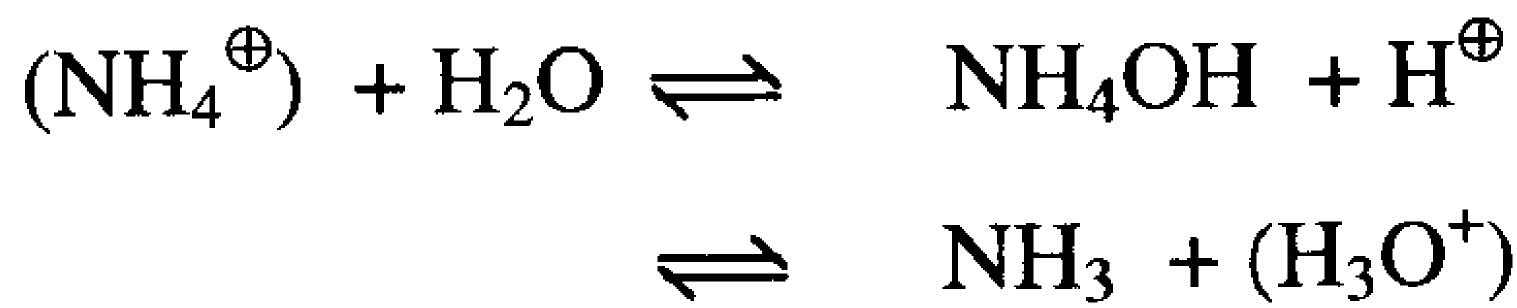
$$\therefore K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5\times10^{-8}$$

ثابت تأين حمض الأسيتيك

وبالمثل نجد NaCN مثال مشابه لتميؤ أسيتات الصوديوم .

(3) أملاح ناتجة من تفاعل قاعدة ضعيفة وحمض قوي

وهذا يعني أن ملحا مثل كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) نجد أن أيون($NH_4^\oplus$) هــو كاتيون القاعدة الضعيفة (NH_4OH) حيث يتميأ في الماء وفقا للتفاعل الأتي


$$(NH_4^\oplus) + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^\oplus$$
$$\rightleftharpoons NH_3 + (H_3O^+)$$

$$pH < 7 \quad \& \quad K_h = K_w / K_b$$

$$K_h = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \qquad K_b = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

وبالتعويض $(H_3O^+) = \dfrac{K_W}{[OH^-]}$

$$K_h = \frac{[NH_3]K_W}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{K_W}{Kb} = \frac{1\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5.6\times10^{-10}$$

ثابت تأين القاعدة

(4)أملاح ناتجة من تفاعل حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة

مثل ملح أسيتات الأمونيوم (CH_3COONH_4) يكون محلوله في الماء حمضيا أو قاعديا أو متعادلا معتمدا على قيمة ثابت تأين الحمض (K_a) وثابت تأين القاعدة (K_b) وبحساب القيمة العددية لثابت التميؤ (K_h) يمكن أن تقدر المدى الذي تمضي فيه عملية التميؤ فنجد محلول أستيات الأمونيوم محلولا متعادلا حيث قوة أيون (NH_4^+) كحمض يتعادل مع قوة أيون الأسيتات كقاعدة بينما محلول لكربونات الأمونيوم $(NH_4)_2CO_3$ قاعديا لأن أيونات الكربونات كقاعدة أقوى من أيون (NH_4^+) كحمض .

أسئلة محلوله في الأحماض والقواعد

الأحماض والقواعد

1–ما الفرق بين قوة الحمض وتركيز الحمض ؟

تركيز الحمض في محلول ما هو كمية أو عدد مولات الحمض الذائبة في كـل 1.0 لتر من المحلول بينما قوة الحمض تحدد بمدى تأين الحمض في المحلول فـالحمض القوي يتأين تماما بنسبة 100% بينما الحمض الضعيف يتأين بنسبة ضعيفة .

2–أي من المحاليل الأتية وتركيز كل منها (0.1M) يكون حمضيا أو قاعديـــا أو متعادلا ورتبها حسب زيادة pH ؟

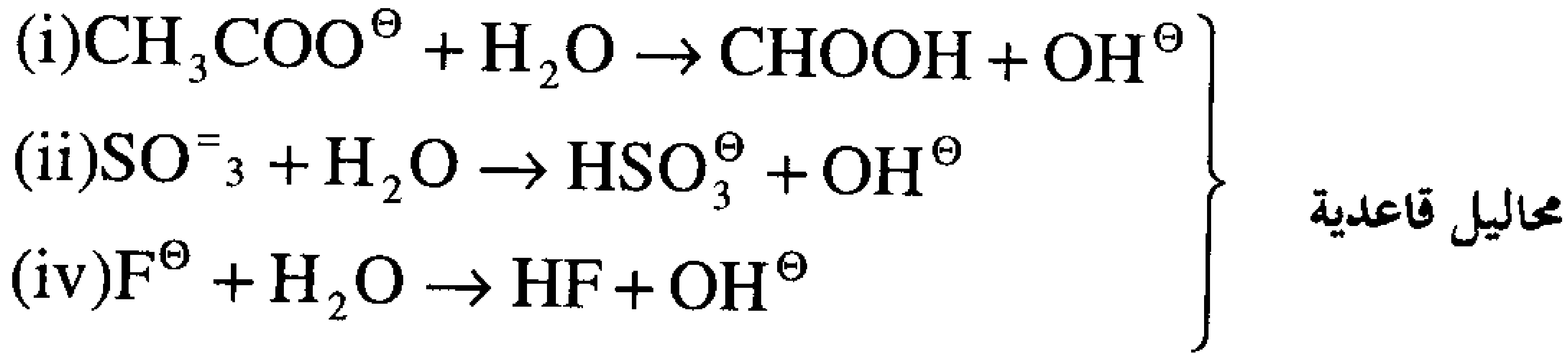
(i) NH_4Cl (ii) NH_3 (iii) $NaCl$ (iv) $NaOH$ (v) CH_3COOH (vi) HCl.

(ii)ترتيبها حسب زيادة $pH \longrightarrow HCl, CH_3COOH, NH_4Cl, NaCl, NH_3, NaOH$

حمضية: HCl, CH_3COOH, NH_4Cl — متعادل: $NaCl$ — قاعدية: $NH_3, NaOH$

3–أي من المحاليل الناتجة من تميؤ الأيونات الآتية يكون حمضا، قاعديا، متعادلا .

(i) $CH_3COO^{\ominus}$ (ii) $Na^{\oplus}$ (iii) $SO_3^{=}$ (iv) $F^{\ominus}$ (v) $NH_4^{\oplus}$



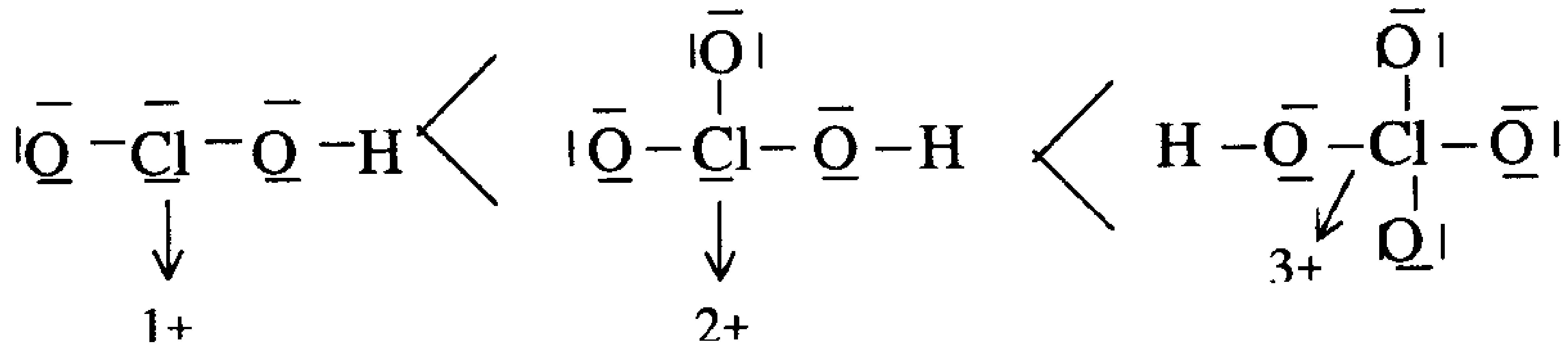


ترافق مع قاعدة قوية



ترافق مع قاعدة ضعيفة

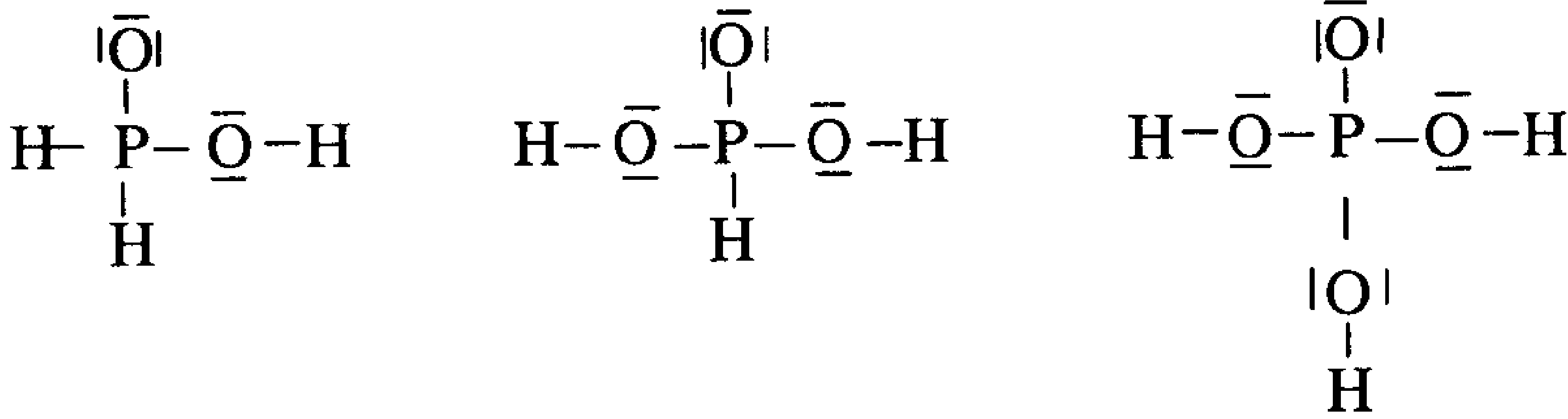
4-تتناقص قوة الأحماض $HClO_4$, $HClO_3$, $HClO_2$ بينمـــا يوجـــد اختـــلاف ضعيف جدا بين الأحماض H_3PO_4 , H_3PO_3, H_3PO_2 .



تتناقص قوة هذه الأحماض لتناقص الشحنة الموجبة على الذرة المركزية .

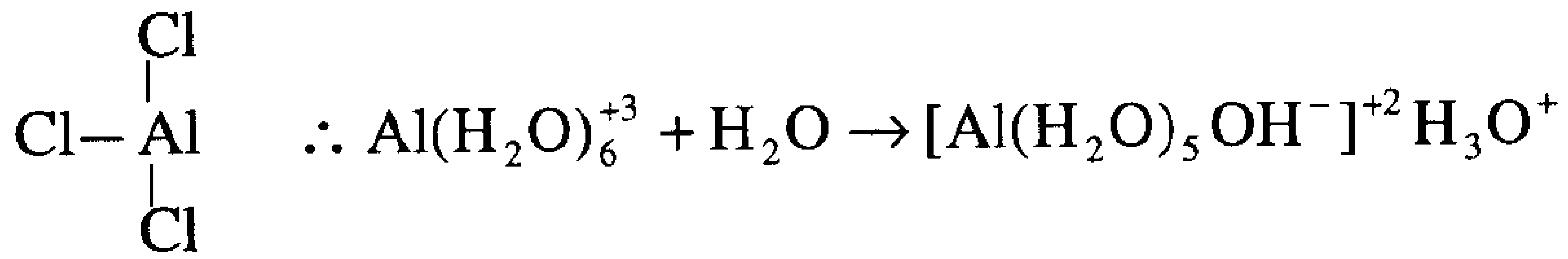
تزداد قوة الحمض بزيادة عـــــدد ذرات الأكســـجين الطرفيـــة وذلـــك لأن ذرة الأكسجين أكثر سالبية من ذرة (Cl)فإن ذرات (O) الطرفية تســـحب ē مـــن ذرة الكلور ومن ثم من الرابطة O-H وبذلك يسهل انفلات أو انطلاق +H وهي قـــوة مقياس الحمض .

بينما الأحماض الفسفورية الثلاثة .



كل منها يحتوي على ذرة (O) واحدة طرفية وبذلك يتساوى قوتهم .

5-هل محلول ($AlCl_3$) في الماء قاعدي، حمضي، متعادل ؟



$$Cl-\underset{Cl}{\overset{Cl}{Al}} \qquad \therefore Al(H_2O)_6^{+3} + H_2O \rightarrow [Al(H_2O)_5OH^-]^{+2}\, H_3O^+$$

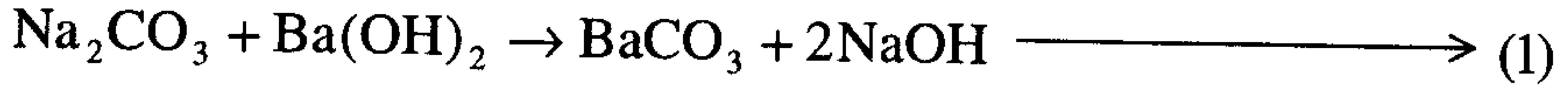
∴ المحلول حمضي

6-احسب كتلـــة (HCl) اللامـــائي (الغـــازي) في 5ســــم^3 مـــن حمـــض HCl المركز(d=1.19gm/cc) ويحتوي على HCl بنسبة37.23% وزنا .

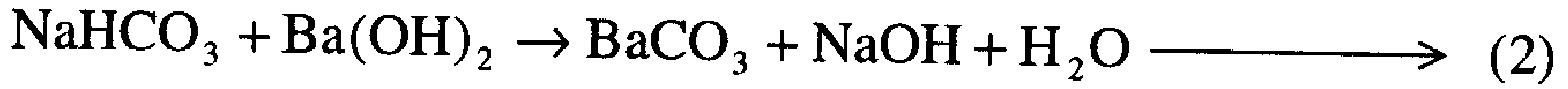
كتلة 5سم^3 من الحمض المركز = 5سم^3 × 1.19 جم/سم^3 = 5.95جم

كتلة الحمض في 5.95جم حمض مركز =5.95جم × $\frac{37.23}{100}$ = 2.2152 =2.22جم

7-خليـــط مـــن بيكربونـــات الصوديــــوم $(NaHCO_3)$ وكربونات الصوديوم (Na_2CO_3) كتلته 1.0235جم أذيبت في الماء وتفاعل مع زيادة من $Ba(OH)_2$ فتكون 2.1028جم من $BaCO_3$ وفقا للمعادلتين (1)،(2) .



$$Na_2CO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + 2NaOH \longrightarrow (1)$$



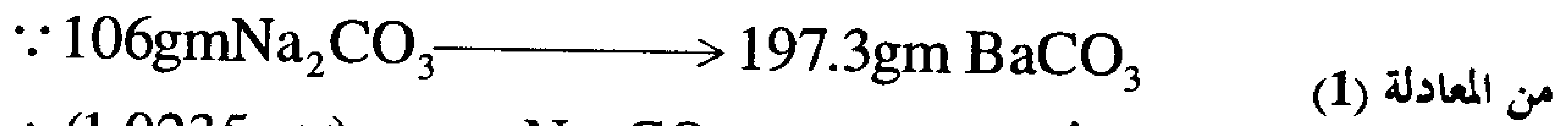
$$NaHCO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + NaOH + H_2O \longrightarrow (2)$$

احسب كتلة كل من مكونات الخليط

الحل :

بفـــرض أن كتلـــه $NaHCO_3$ =x gm ∴ كتلـــة Na_2CO_3 = (1.0235-x)gm

من المعادلة (1)



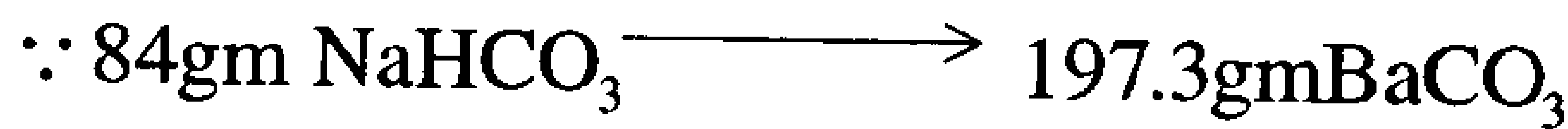
$$\because 106gm Na_2CO_3 \longrightarrow 197.3gm\ BaCO_3$$



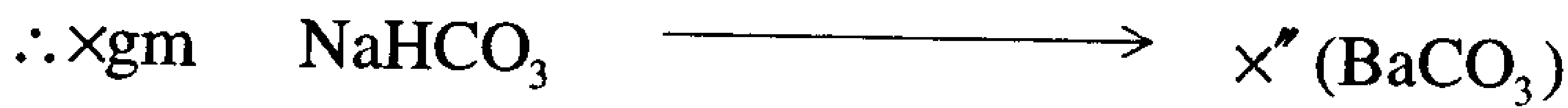
$$\therefore (1.0235-x)gm \quad Na_2CO_3 \longrightarrow x'(BaCO_3)$$

$$x'(BaCO_3/Na_2CO_3) = \frac{197.3(1.0235-x)}{106}$$

من المعادلة (2)



$$\because 84gm\ NaHCO_3 \longrightarrow 197.3gm BaCO_3$$



$$\therefore xgm \quad NaHCO_3 \longrightarrow x''(BaCO_3)$$

$$x^{=}(BaCO_3/NaHCO_3) = \frac{197.3x}{84}$$

$$\frac{197.3x}{84} + \frac{197.3(1.0235-x)}{106} = 2.1028$$

$$106(197.3x) + 84 \times 197.3(1.0235-x) = 2.1028 \times 106 \times 84$$

$$20913.8x + 16962.67 - 16573.2x = 18723.33$$

$$4340.6x = 1760.66 \therefore x = \frac{1760.66}{4340.6} = 0.406gm$$

$$\therefore wtNaHCO_3 = 0.406gm \qquad , wtNa_2CO_3 = 1.0235 - 0.4060$$
$$= 0.6175gm$$

طريقة أخرى

أيضا بفرض $NaHCO_3 = \times$ ، $Na_2CO_3 = (1.0235 - \times)$

∴عدد مولات $NaHCO_3 = \frac{\times}{84}$ ، عدد مولات $Na_2CO_3 = \frac{(1.0235 - \times)}{106}$

من المعادلة (1)،(2) نرى أن 1.0 مـــول من $NaHCO_3$، Na_2CO_3 كـــلاً منـــهما ينتج 1.0 مول من $BaCO_3$ ومـــن ثـــم عـــدد مـــولات ($BaCO_3$) النـــاتج مـــن $NaHCO_3 = \frac{\times}{84}$

عدد مولات. $BaCO_3$ الناتجة من $Na_2CO_3 = \frac{1.0235 - \times}{106}$

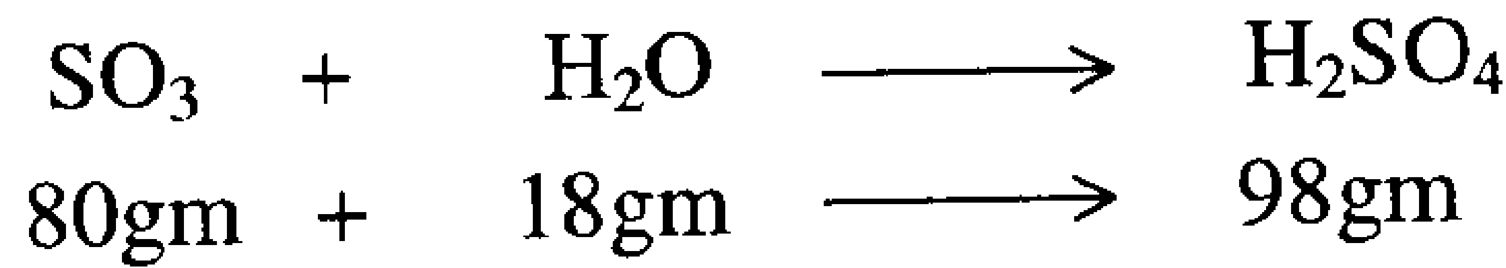
عدد مولات $BaCO_3$ الكلية الناتجة = $\frac{2.1028}{197.3}$

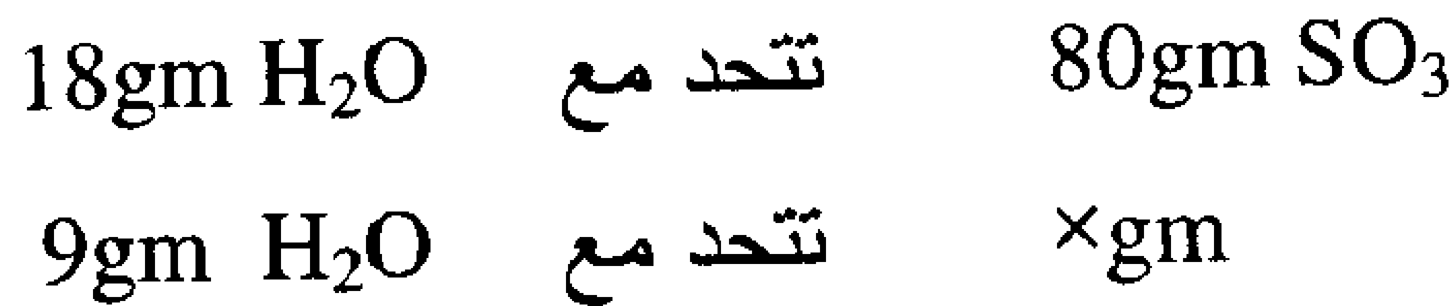
$$\frac{1.0235 - \times}{106} + \frac{\times}{84} = \frac{2.1028}{197.3}$$

$wt\ (NaHCO_3) = \times = 0.4052gm$

$\therefore\ wt\ (Na_2CO_3) = 1.0235 \quad 0.4060 = 0.6175\ gm$

8- احسب النسبة المئوية لـــSO_3 الحر في الاوليوم نسبة H_2SO_4= 109% وهـــذا التركيز العالي لـــH_2SO_4 تفيد بأن 9جم من الماء تتحد مع كل الـــSO_3 الحر مـــن الاوليوم (حمض كبريتك مركز+SO_3) لتعطي مجموع 109جم من H_2SO_4 .



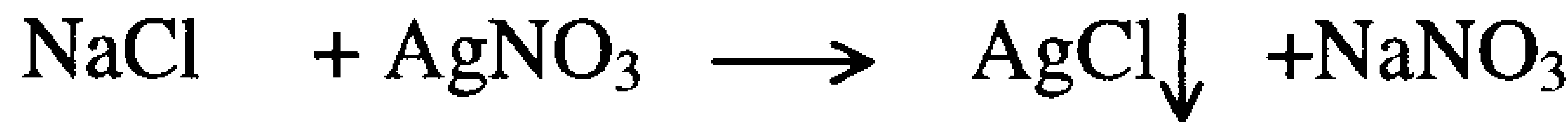


$\times\ (\%\ SO_3\ in\ oleum) = \frac{9 \times 80}{18} = 40\%$

أي أن 100جم من الأوليوم تحتوي على 40جم SO_3

9 –خليط من NaCl +KCl كتلته 8.0 جم أذيب في الماء أضيف إلـــى المحلـول زيادة من $AgNO_3$ فكـانت كتـله AgCl المترسبة 8.7052 جم احسب كتلة كـل من NaCl، KCl .

الحل: بفرض كتلة NaCl = × gm   ∴ كتله KCl = (8.0−×) gm .



$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$

58.5   143.5

xgm   x'

$$x'(wtAgCl/NaCl)=\frac{143.5(x)}{58.5}$$



$KCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow + KNO_3$

74.5   143.5

(8-x)   x''

$$x''(wtAgCl/KCl)=\frac{143.5(8-x)}{74.5}$$

$$\frac{143.5(\times)}{58.5}+\frac{143.5(8-\times)}{74.5}=18.7052$$

10690.75 (x) + 67158   8394.75(x) =.81521.94

$\therefore 2296\ (x) = 14363.94$

$$\therefore x=\frac{14363.94}{2296}=6.256\rightarrow \text{NaCl كتلة} \quad =6.0256\,gm$$

$\therefore$ KCl =8.0- x = 8.0   6.256 = 1.744 gm كتلة KCl

10- خليط من NaCl، NaBr كتلته 3.5084 جم عولج بكمية كافية من $AgNO_3$ لترسيب كل Cl^-، Br^- على شكل AgCl، AgBr عولج الراسب بإضافة KCN لتذويب الفضة وتكوين $KAg(CN)_2$ وبالتحليل الكهربي كانت كتلة الفضة المترسبة 5.5028جم احسب كتلة كل من مكونات الخليط الأصلي



$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3 \longrightarrow (1)$$



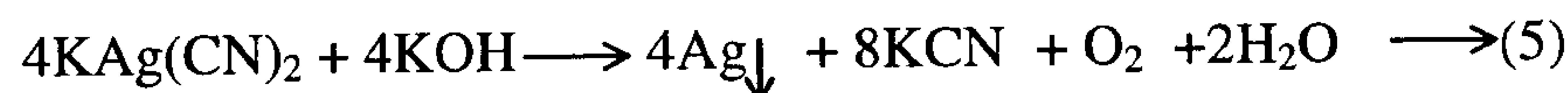
$$NaBr + AgNO_3 \longrightarrow AgBr\downarrow + NaNO_3 \longrightarrow (2)$$



$$AgCl + 2KCN \longrightarrow KAg(CN)_2\downarrow + KCl \longrightarrow (3)$$



$$AgBr + 2KCN \longrightarrow KAg(CN)_2\downarrow + KBr \longrightarrow (4)$$



$$4KAg(CN)_2 + 4KOH \longrightarrow 4Ag\downarrow + 8KCN + O_2 + 2H_2O \longrightarrow (5)$$



$$4Mole\ Ag \longrightarrow 4KAg(CN)_2 \longrightarrow 4AgCl + 4AgBr \longrightarrow 4NaCl + 4NaBr \quad (6)$$

بالقسمة على (4) للمعادلة (6)



$$one\ mole\ Ag \longrightarrow 1mole\ NaCl + 1mole\ NaBr$$

عدد مولات Ag = $0.051014 = \frac{1moleAg}{107.868gm} \times 5.5028gm$ = Ag

نفرض كتلة NaCl = x جم $\therefore$ كتلة NaBr = (3.5084 – x) جم

عدد مولات NaCl = $\frac{x}{58.5}$ ، عدد مولات NaBr = $\frac{(3.5084 - x)}{103}$

$$0.051014 = \frac{x}{58.5} + \frac{3.5084 - x}{103}$$

0.051014 x 58.5 x 103 =103 x + 58.5 (3.5084-x)

307.385 = 103x + 205.24 - 58.5 x

$\therefore 102.144 = 4.55\ x$

$\therefore\ x = \frac{102.144}{4.55} = 2.295gm$ وهو كتلة NaCl

$\therefore$ كتلة NaBr = 3.5084-2.295=1.2134gm

الفصل الثامن

المحاليـــــل

SOLUTIONS

مقدمة

سندرس في هذا الفصل كيفية تكوين المحاليل ، ومعرفة التغيرات التي تحدث عند إذابة مادة في أخرى ولابد لنا في البداية من التعرف على المصطلحات المتداولة والتي تطبق على جميع المحاليل فكلمات : **المذيب** (solvent) ، **والمذاب** (solute) هما كلمتان من هذه المصطلحات وبشكل عام تدعى المادة الموجودة بكمية أكبر في المحلول "المذيب" ، وإلى جميع المواد الأخرى الموجودة في المحلول بالمواد المذابة، وفي المحاليل التي تحوي الماء، فيعد الماء المذيب دائماً .

ليس من السهل دوماً تقدير أيّ من المواد الموجودة في المحلول هي المادة المذابة وأيهما المذيبة ، ولقد جرت العادة بأن يطلق اسم المادة المذيبة على المادة التي تكون حالتها الفيزيائية مشابهة للحالة الفيزيائية للمحلول . واذا كان لكلا المادتين نفس الحالة الفيزيائية التي للمحلول فإن المادة الأكثر كمية هي المادة المذيبة فالمحلول هو عبارة عن (نظام) system متجانس Homogeneous يحتوي على مادة موزعة بانتظام (المذاب) في وسط مادة أخرى (المذيب) وله نفس التركيب الكيميائي والخواص الفيزيائية في كل جزء من أجزائه ويمكن لهذه المادة المذابة أن تكون على شكل جزيئات أو أيونات .

وغالباً ما يلزم أن نعبر عن نسبة المذاب والمذيب في محلول ما , ويتم ذلك بتحديد تركيز (concentration) المذاب في الخليط ، ويمكن أن يذكر التركيز كمياً بعدة طرق مختلفة كما سنرى لاحقاً ، وتستعمل اصطلاحات **مركز** (concentrated) **ومخفف** (dilute) عندما نرغب بالتحدث كيفياً عن الكميات النسبية للمذيب والمذاب

نسمي المحلول الذي تذوب فيه أقصى كمية من المذاب ويحتوي على كمية زائدة منه (غير مذابة) "**بالمحلول المشبع**" (saturated solution) ، فإذا احتوى المحلول على كمية أقل من المذاب اللازمة للتشبع يوصف المحلول بأنه **غير مشبع** (unsatureted) وإذا حاولنا إذابة الكمية غير المذابة في المحلول المشبع بالتسخين والتقليب المستمر نحصل على محلول **فوق التشبع** (super saturation) .

تعرف ذائبية المذاب (Solubility) بأنها الكمية اللازمة للحصول على محلول مشبع في كمية معينة من المذيب عند درجة حرارة معينة فكما ذكرنا سابقاً ذائبية كلوريد الصوديوم في $100\ cm^3$ من الماء عند درجة $0^\circ C$ هي 35.7 gm وتتغير ذائبية المذاب بتغير درجة الحرارة فنجدها 39.8 gm عند $100^\circ C$.
ليست هناك علاقة مطلقة بين تعبيرات مشبع وغير مشبع ومركز وغير مركز أو مخفف. فنجد مثلاً أن الحجر الجيري ($CaCO_3$) تسقط عليه مياه الأمطار ويبقى في حالة اتصال مع كمية من الماء حتى الاتزان بين الكمية المذابة وغير المذابة من كربونات الكالسيوم ويكون المحلول المشبع الناتج هو محلولاً مخففاً لأن كربونات الكالسيوم قليلة الذوبان في الماء فثابت ذوبانيته يساوي 4.8×10^{-9} ويحتوي محلول كلوريد الفضة ($AgCl$) المشبع عند درجة حرارة $10^\circ C$ على 8.9×10^{-5} gm في $100\ cm^3$ من الماء وهي كمية ضئيلة لأن كلوريد الفضة شحيح الذوبان في الماء ، بينما يلزم حوالي 500 gm من كلورات الليثيوم ($LiClO_3$) مادة سريعة الذوبان في الماء للحصول على محلول مشبع في $100\ cm^3$من الماء عند درجة حرارة الغرفة $25^\circ C$. ولذلك فالمحلول الذي يحتوي على 400 gm من كلورات الليثيوم في $100\ cm^3$ من الماء محلول غير المشبع إلا أنه محلول مركز ولذلك فالمحلول المشبع قد يكون مخففاً والمحلول الغير مشبع يمكن أن يكون مركزاً.

غالباً ما يطلق على المادة الموجودة بنسبة أكبر في المحلول بأنها المذيب وعلى المادة الأخرى الموجودة في المحلول بالمذاب ويعتبر الماء دائماً مذيباً حتى ولو كان موجوداً بكمية صغيرة نسبياً فمثلاً يسمى محلول حمض الكبريتيك

($2\%H_2O$ & $98\%H_2SO_4$) بحمض الكبريتيك المركز مما يعني أن الماء هـــو المذيب وحمض الكبريتيك هو المذاب. ومحلول من 50% كحول ايثيلـــي و 50% ماء فإننا نقصد أن الكحول الإيثيلي هو المذاب والماء هو المذيب ومحلول ســـكري يحتوي على 80% سكر & 20% ماء يكون الماء هو المذيب في هذا المحلـــول حيث الماء هو المكون الذي احتفظ بحالته الطبيعية بينما الســـكر اختلفـــت حالتـــه الطبيعية.

كيفية عملية الذوبان

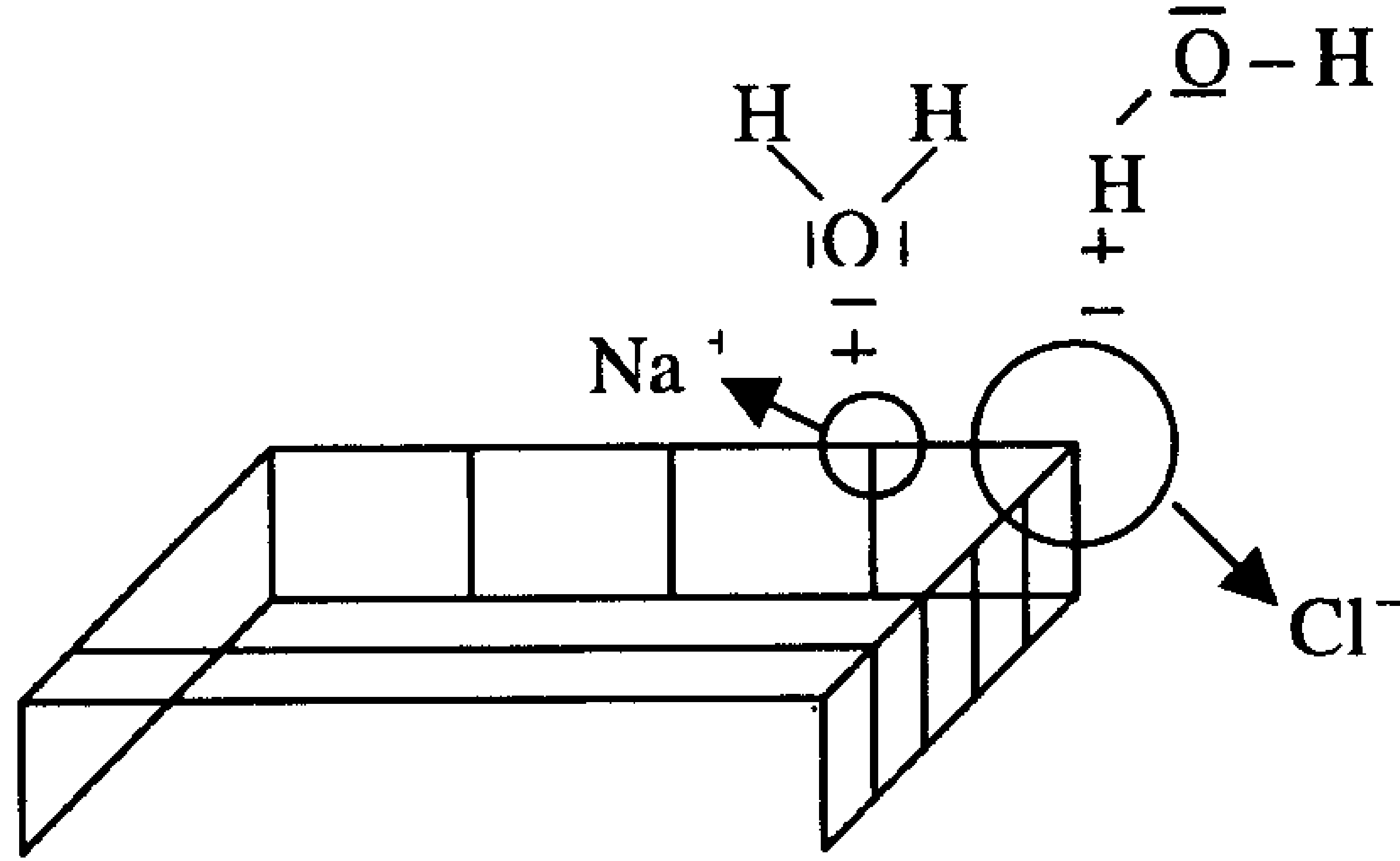
هناك عدة عوامل تدخل في عملية الذوبان أهمها هو القابليـــة للوصـــول إلـــى أقصى درجة من عدم الترتيب (Maximum disorder) بين المذاب والمذيـــب أي التجاذب بين جسيمات المذاب والمذيب للحصول على جسيمات متذيبة أو متذاوبـــة (Solvated particles) وعملية الذوبان هذه هي انجذاب جزيئـــات المذيـــب نحـــو جزيئات المذاب لتكوين محلول أو تجمع (Aggregate) فمثلاً:

(1) إذا خلطنا مذيبين قطبيين (Polar) هما الكحول الإيثيلي (C_2H_5OH) والمـــاء (H_2O) أو مذيبين غير قطبيين (Nonpolar) هما الهكسان (C_6H_{14}) والـــهبتان (C_7H_{16}) وكثافتهما متقاربة فإن جزيئات كل من السائلين تنتشر عشـــوائياً بـــدون انتظام مكونة محلولاً متجانساً (إي من طبقة واحدة) ، يسمى المحلول في هذه الحالة ممتزجاً (Miscible) وتنتشر جزيئات السائلين بســـرعة أكـــبر بارتفـــاع درجـــة الحرارة.

(2) بينما إذا خلطنا الزيت والماء فإن الخليط لا يمتزج مكوناً طبقتيـــن منفصلتيـــن حيـــث تنجـــذب جزيئـــات المـــاء (قطبيـــة) لبعضـــها بـــالترابط الـــهيدروجيني (Hydrogen bonding) وتطرد الزيت للخارج ويبقى الزيت مكوناً طبقـــة عليـــا نظراً لكثافته الأقل بينما الماء مكوناً طبقة سفلى (كثافته أعلى) وفي هذه الحالة حيث السائلان غير قابلين للذوبان فـــي بعضـــهما يقـــال إن محلولـــهما غـــير ممـــتزج (Immiscible).

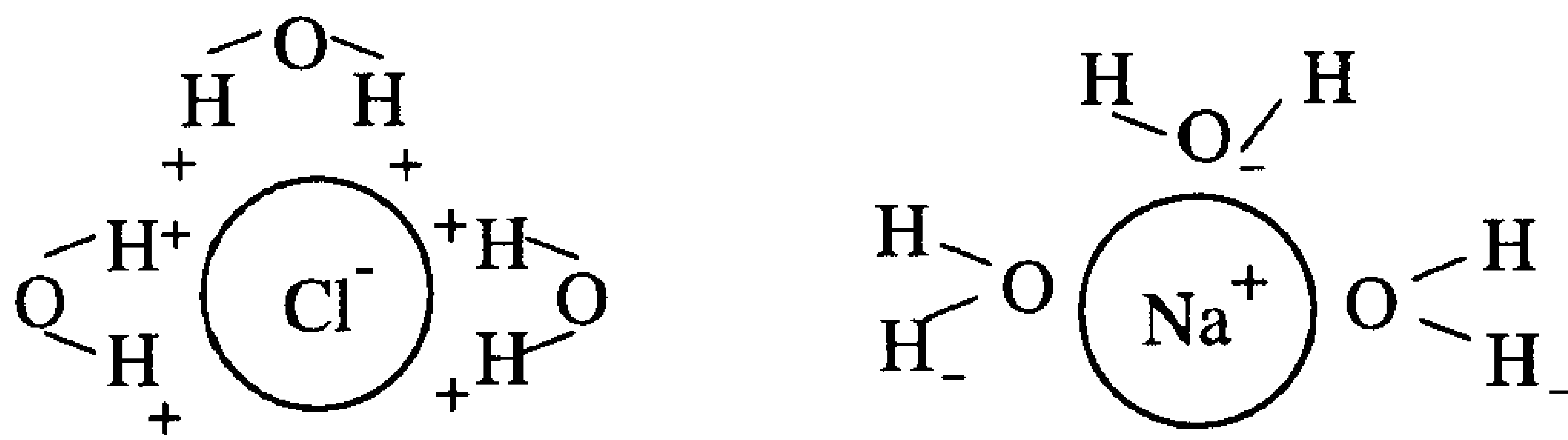
(A) ذوبان مادة قطبية في مذيب قطبي

إذا وضعنا بلورة من كلوريد الصوديوم في الماء فإن جزيئات المـــاء القطبيـــة ترتب أو توجه (Orient) نفسها حول وجه البلورة كما هو مبيـــن بالشـــكل (8-1) الذي يبين قوة التجاذب المؤثرة على ذوبان الملح في الماء



الشكل (8-1) يوضح تذاوب بلورة من كلوريد الصوديوم في الماء

ولكن قوى التجاذب بين جزيئات الماء والأيونات السطحية للبلورة كبيرة جـــداً مما يجعل هذه الأيونات تترك مواقعها الثابتة في البلورة وتتحرك إلى مواقع أخرى بين جزيئات الماء كما هو مبين بالشكل (8-2) الذي يبين تذاوب أيوني Na^+ & Cl^-



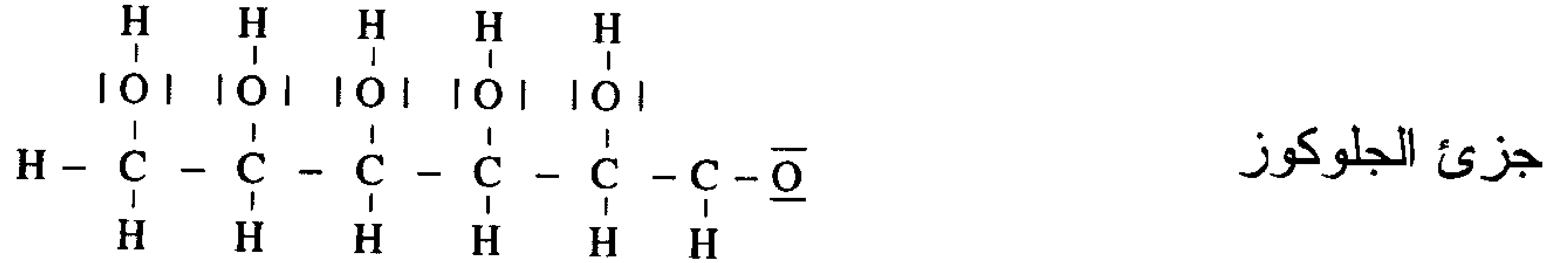
شكل (8-2)

ونستطيع القول بأن كلاً من أيوني كلوريد الصوديوم تذيبا في الماء وفـــي هـــذه الحالة يقال إنه تميأ (Hydrated) أو عموماً لأي سائل قطبـــي نقـــول إنـــه تذيـــب (Solvated).

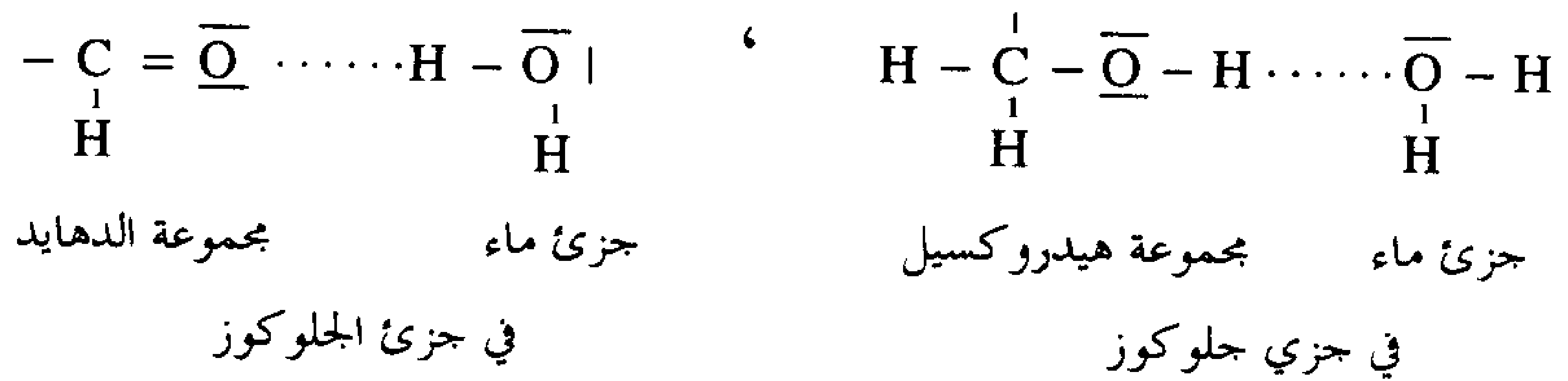
(B) ذوبان مادة تساهمية قطبية في مذيب قطبي

مثل ذوبان سكر الجلوكوز في الماء (H_2O) نجد أن كل مجموعة هيدروكسيد $(-OH)$وكل مجموعة إلدهايد (CHO) في جزئ الجلوكوز $(C_6H_{12}O_6)$ هـي مواقع لقوى جذب قوية لجزيئات المذيب (الماء)

جزئ الجلوكوز



نجد أن جزيئات الماء ترتب أو تكيف نفسها حول سطح جزئ الجلوكوز بحيـث إن النهايات الموجبة والسالبة لجزيئات الماء تجذب الجزء المخالف لها في الشـحنة في جزئ الجلوكوز وفي الأخير يترك جزئ السكر سطح البلورة ويغـوص فـي المحلول كجزئ متذيب (Aquated Molecule) ونقـول إن جزيئـات الجلوكـوز والماء تجاذبا لبعضهما بالترابط الهيدروجيني كما هو مبين بالشكل (3-8)



شكل (3-8)

ماء التبلر Water of Crystallization

نتيجة لقطبية الماء فإنه يذيب مركبات أيونية عديدة وذلك بسبب ما ذكرنا آنفـاً تذيب أيونات المادة الأيونية (Hydration) والأيون المذاب هو تجمع لهذا الأيـون وجزئ أو أكثر من الماء وفي المحلول يكون عـدد جزيئـات المـاء المحيطـة

بالأيونـــات عـــدد لانهائي ولكـــن عندمـــا يتبخـــر المحلول فإن جزيئات الملح تتبلر (Crystallize) معها بعض جزيئات الماء تسمى ماء التبلر فمثـــلاً كلوريـــد النحاس وكلوريد المغنيسيوم عند تبلرهما من محلول مائي نجـــد صيغتـــهما علـــى التوالي هي $CuCl_2.5H_2O$ & $MgCl_2.5H_2O$ وبـــالمثل نجـــد كبريتـــات النحـــاس اللامائية (Unhydrous) $CuSO_4.5H_2O$ تســـمى (Copper sulphate pentahydrate) وأيضـــاً كلوريـــد الزنـــك لا مـــائي، (Zinc chloride hexohydrate) وغالباً لا يوجد فرق في المظـــهر بيـــن الملـــح اللامائي والمتبلر إلا في حالة كبريتات النحاس اللامائية فهي بيضاء بينما المتبلـــرة زرقاء .

التميع (Efllorecen)

في بعض الحالات يكون التجاذب بين المذاب وجزيئات الماء قوية بدرجة كافيـــة تجعل المادة الصلبة (المذاب) تجذب جزيئات الماء (المذيب) من الـــهواء الجـــوي لتكوين محلول وتسمى هذه الظاهرة بالتميع (Efllorecen). فمثلاً كلوريد الكالسيوم ($CaCl_2$) تتميع بسهولة خلال ساعات إذا تركت لامتصاص بخار الماء من الهواء ويطلق على هذا النوع من المواد ماصة للمـــاء (Hydroscopic) مثـــل كلوريـــد الكالسيوم وجيل السيلكا (Silica gel) ويستخدمان كمجفف (Desicant) وأقوى هذه المجففات هو خامس أكسيد الفسفور (P_2O_5) أو (P_4O_{10}) وحمـــض الكـــبريتيك (H_2SO_4) حيث يستخدم في أبراج تجفيف الغازات.

فقد ماء التبلر (*Deliquescence*)

وعكس هذه الظاهرة هي فقـــد ماء التبلر (Deliquescence) فعندمـــا تكـــون الرطوبة منخفضة والضغط منخفضاً فإن بلـــورات كبريتـــات النحـــاس الزرقـــاء ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) تفقد ماء تبلرها وتتحول إلى كبريتات نحاس لامائيـــة عديمـــة اللون ($CuSO_4$).

المواد غير القابلة للذوبان

يطلق على بعض المواد بأنها غير قابلة للذوبان من الناحية العمليـــة ولـــو أنـــه ليست هناك مادة غير قابلة للذوبان في الماء (إلا الزجاج في الماء) إذا كانت كميـــة المادة المذابة في لتر من المذيب أقل من 0.1gm ونفضل أن نطلق عليها شـــحيحة الذوبان في الماء فالمواد الصلبة المرتبطة بروابط قوية يمكن أن نطلق عليها عمليـاً غير قابلة للذوبان مثل صخور السيلكا والبلاستك والمعادن حيث تذوب فقـــط فـــي معادن أخرى والجدول الآتي (1-8) يبين ذوبانية بعض الأيونات في الماء

جدول (1-8) ذوبانية بعض الأملاح في الماء

المركب	الذوبان
نترات NO_3^-	كلها تذوب
نيتريت NO_2^-	كلها تذوب ماعدا الفضة Ag^+
خلات CH_3COO^-	كلها تذوب ماعدا Ag^+, Hg^{+2}, B^{+3}
كلوريدات Cl^-	كلها تذوب ماعدا $Ag^+, Hg^{+2}, Pb^{+2}, Cu^+$
بروميدات Br^-	كلها تذوب ماعدا Ag^+, Hg^{+2}, Pb^{+2}
يوديدات I^-	كلها تذوب ماعدا $Ag^+, Hg^{+2}, Pb^{+2}, B^{+3}$
كبريتات SO_4^{-2}	كلها تذوب ماعدا $Pb^{+2}, Ba^{+2}, Sr^{+2}, Cu^+$
كبريتيت SO_3^{-2}	كلها لا تذوب ماعدا Na^+, K^+, NH_4^+
كبريتيدات S^{-2}	كلها لا تذوب ماعدا $Na^+, K^+, NH_4^+, Ba^{+2}, Sr^{+2}, Ca^{+2}$
فوسفات PO_4^{-3}	كلها لا تذوب ماعدا Na^+, K^+, NH_4^+
كربونات CO_3^{-2}	كلها لا تذوب ماعدا $[Na^+, K^+, NH_4^+]$
أوكسلات $C_2O_4^{-2}$	كلها لا تذوب ماعدا $Na^+, K^+, Ba^{+2}, Sr^{+2}, Ca^{+2}$
أكاسيد O^{-2}	كلها لا تذوب ماعدا Na^+, K^+, NH_4^+
هيدروكسيدات OH^-	كلها لا تذوب ماعدا $Na^+, K^+, NH_4^+, Ba^{+2}, Sr^{+2}, Ca^{+2}$

أنواع المحاليل (Types of Solutions)

تنقسم أنواع المحاليل إلى الأنواع الآتية

(1) محاليل سائلة

(2) محاليل صلبة

(3) محاليل غازية

(1) المحاليل السائلة (Liquid Solutions)

وتنقسم إلى الأنواع التالية

(i) هي محاليل ناتجة من إذابة مادة صلبة في مذيب سائل (مثل كلوريد الصوديوم والسكر في الماء).

(ii) محلول ناتج من إذابة مادة سائلة في مذيب سائل (مثل حمض الخليك المركز (Glacial Acetic acid) في الماء (5%) مكوناً الخل أو محلول جليكول الايثلين (Ethylene glycol) في الماء (محلول مقاوم للتجمد يستخدم في مبردات السيارات.

(iii) محلول ناتج من إذابة غاز في سائل مثل المشروبات الغازية التي تحتوي على غاز ثاني أكسيد الكربون (CO_2) ذائباً في المشروب.

(2) محاليل صلبة (Solid Solutions)

وهي محاليل تنتج عند إذابة مادة صلبة في مادة صلبة أخرى مكونة سبيكة (Alloy) وهو خليط من الفلزات أو خليط معدني (Amalgam) وهذه المحاليل نوعان:

(i) محلول صلب إحلالي (Substitutional solid solution) حيث يتم تكوين هذا المحلول بأن نأخذ ذرة أو جزئ أو أيون لمادة ما مكان جسيمات مادة أخرى في الشبكة البلورية لها وكأمثلة لذلك :-

1. النحاس الأصفر (Brass) وهو خليط من الزنك والنحاس ويتكون من (Cu =60-82% و Zn=18-40%) .
2. البرونز (Bronze) ويتكون من Zn=1-25% ، Cu=70-95%، Sn=1-18%

3. البرونز الألوميني Aluminum bronze ويتكون من Cu=90-98% ، Al=2-10% مكونا مركباً أقوى من المعدنيين .

4. الفضة الألمانية (German silver) وتتكون من Cu=50-60% ، Zn=20% . Ni=20-25% .

5. نيكل النقود المعدنية (Nickel coins) ويتكون من Ni=25% ، Cu75% ويدخل النحاس أيضاً كثيراً في السبائك الأخرى مع الذهب والفضة لتكوين مجوهرات الذهب والفضة والنقود الذهبية والفضية .

تستخدم سبيكة من (Amalgam) القصدير والفضة والذهب في عمليات حشو وتلبيس الأسنان .

ونظراً لصعوبة التعامل مع الصوديوم والبوتاسيوم كعناصر حيث ينصهر الصوديوم عند درجة 98°C والبوتاسيوم عند 63°C فإنها تستخدم كسبائك وتتكون من Na=40-90% وهي سائلة في درجة الحرارة العادية وتمثل طريقة ممتازة ومريحة لاستخدامات الصوديوم والبوتاسيوم وتستخدم هذه السبيكة السائلة كوسط ناقل للحرارة نظراً لانخفاض كثافتها ولزوجتها وتوصيلها الحراري العالي .

(ii) محلول صلب خلالي (Interstitial solid solution)

حيث يتم تكوين هذا النوع من المحلول بوضع ذرات مادة ما بين الذرات الشبكية لمادة أخرى ومثال على ذلك كربيد التنجستن وهي مادة شديدة الصلابة تستخدم لقطع المعادن.

تأثير درجة الحرارة على الذوبانية

يرتبط التغير في الذوبانية بتغير درجة الحرارة ارتباطاً وثيقاً بحرارة ذوبان المادة . فحرارة الذوبان هي الحرارة المنبعثة عندما يذوب مذاب ليكون المحلول المشبع ويمكن كتابتها بأنها تلك الحرارة التي تصاحب العملية التالية

مذيب + مذاب ⟶ حرارة + محلولاً مشبعاً

ويمكن لحرارة الذوبان كما حدث تجريبياً أن تكون كمية موجبة (+ve) وحينئذ تكون قد أعطت حرارة للوسط المحيط أو يمكن أن تكون كمية سالبة (-ve) وحينئذ تكون قد امتصت حرارة من الوسط المحيط وتكون حرارة الذوبان مرتبطة بالتغير في المحتوى الحراري للنظام . ويعتمد ما إذا كانت حرارة الذوبان تكون موجبة أو سالبة على طبيعة المذاب والمذيب . فعندما تذاب أجسام صلبة في الماء فإن حرارة الذوبان تعتمد على المقدار النسبي للطاقتين الطاقة اللازمة لكسر التركيب الصلب والطاقة المتحررة عند إماهة (تميؤ) الجسيمات . فإذا لزمت حرارة سوف تؤخذ (تفاعل ماص للحرارة ، حرارة ذوبان سالبة ، ΔH موجبة) وبالعكس إذا لزمت حرارة لكسر بلورة المذاب أقل من المتحررة عندما تتعامل جسيمات المذاب الناتجة مع المذيب فإن حرارة سوف تنبعث (ذوبان طارد للحرارة ، حرارة ذوبان موجبة ، ΔH سالبة) .

والجدول التالي(2-8) يوضح تأثير زيادة درجة الحرارة على الذائبية لبعض الأملاح في الماء كذلك يوضح حرارة الذوبان عند درجة حرارة 25°C بالجول/ مول.

جدول (2-8)

الذوبانية لملح (جرام /100 جرام ماء)

درجة الحرارة°C	KCl	NaCl	NH_4Cl	Li_2SO_4	$Ca(OH)_2$
0	27.6	35.7	29.4	35.3	0.185
10	31.0	35.8	33.3	35.0	0.176
20	34.0	36.0	37.2	34.2	0.165
40	40.0	36.6	45.8	32.7	0.141
60	45.5	37.3	55.2	31.5	0.116
80	51.1	38.4	65.6	30.7	0.094
100	56.7	39.8	77.3	29.9	0.077
حرارة الذوبان عند°C 25 J / mole					
	984	222	844	-1720	-927

من البيانات الموضحة بالجدول (2–8) نلاحظ أن ذوبانية كـــل مـــن كلوريـــد البوتاسيوم (KCl) وكلوريد الصوديوم(NaCl) وكلوريد الأمونيـــوم (NH_4Cl) فـــي الماء تزداد بزيادة درجة الحرارة وهذه الحقيقة نلاحظها مع المركبات الأيونية حيث إن مثل هذه التفاعلات ماصة للحرارة لأن زيادة الحرارة تؤدي إلى إعطاء طاقـــة أكثر للتغلب على الطاقة الشبكية أو القوة بين الجزئيات للمذيب – قـــوة الجزئيـــات للمذاب وعلى العكس للمركبات الطاردة للحرارة زيادة درجة الحرارة يـــؤدي إلـــى نقص في ذوبانيتها ولكن هناك شذوذ عن هذه القـــاعدة لبعـــض الأمـــلاح ومـــن الضروري أن يتم تعيين درجة ذوبانيتها معملياً عند درجات حرارة مختلفة .

تأثير الضغط على الذوبانية

ذوبانية المواد السائلة والصلبة في مذيب سائل لاتتأثر بالضغط ولكـــن المـــواد الغازية المذابة في سوائل تتأثر بالضغط . ووجد أن ذوبانية أي غـــاز فـــي ســـائل تتناسب طردياً مع الضغط الجزئ للغاز فوق المحلول وهذه حقيقة حيث إن هنـــالك أتزاناً ديناميكى بزيادة عدد جسيمات الغاز فوق المحلول سوف يزيـــد مـــن عـــدد الجسيمات التي تذوب في المحلول الذي بدوره يؤدي إلى زيادة الذوبانية .

والعلاقة بين الذوبانية والضغط يعبر عنها بقانون هنري (Henry's law) ويعبر عنه بالعلاقة التالية :

ضغط الغاز × k = ذوبانية الغاز

حيـــث k مقدار ثـــابت عند درجـــة حرارة غـــاز ومذيب . وعندمـــا تكـــون الذوبانية بوحدة $100gm\ H_2O/gm$ ووحدة الضغط (torr) ثابت هـــنري (k) لـــه وحدات $gm/100gmH_2O$ / torr والجدول التـــالي (3–8) يوضـــح هـــذه العلاقـــة لذوبانية غاز الأكسجين في الماء .

جدول (3-8)

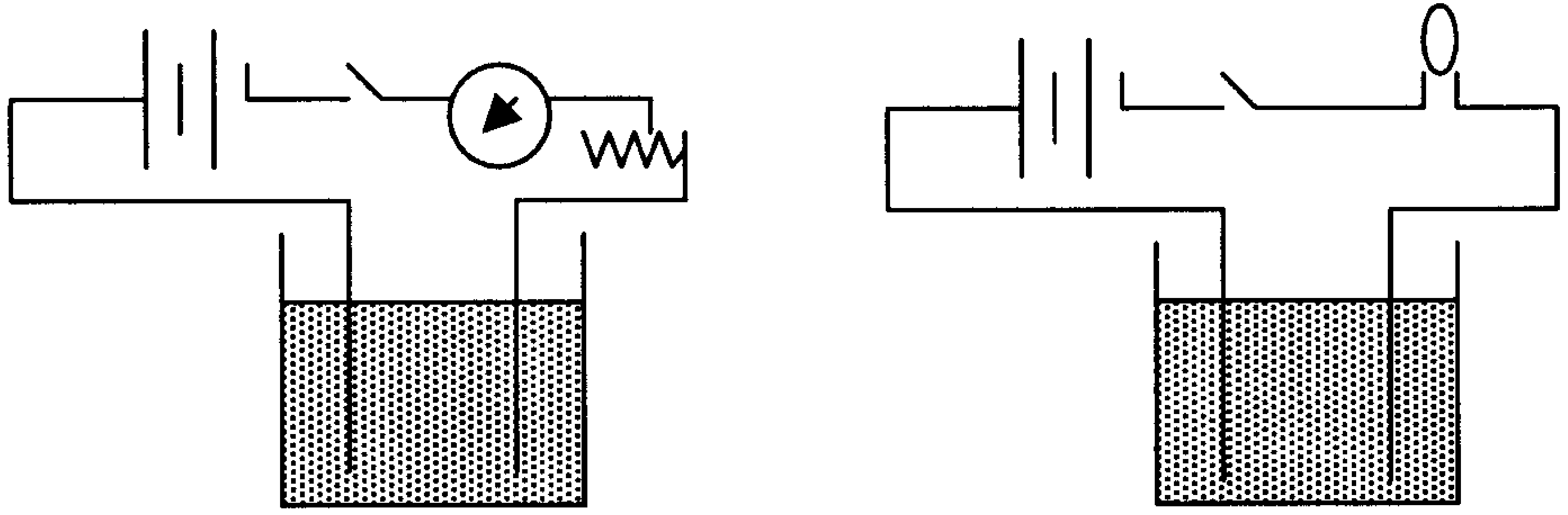
ضغط الأكسجين torr	الذوبانية gm /100gm H_2O	K ثابت هنري Gm/100gm H_2O /torr
175	0.00095	5.4×10^{-6}
300	0.00160	5.33×10^{-6}
414	0.00220	5.31×10^{-6}
610	0.00325	5.33×10^{-6}
760	0.00408	5.37×10^{-6}

بمعلومية قيمة ثابت هنري (k)لأي غاز وضغط هذا الغاز فوق المحلول يمكن حساب ذوبانية هذا الغاز .وكمثال طريقة تعبئة المشروبات في زجاجات فإن الضغط الناتج عن غاز ثاني أكسيد الكربون في الزجاجة المسدودة بإحكام يكون عالياً إلى حد ما . ويكون تركيز (CO_2) الجزئي في ضغط الغاز وعندما نفتح الزجاجة فإن ضغط (CO_2) يهبط إذ تتلاشى ذوبانيته حيث تتكون فقاقيع ثاني أكسيد الكربون وتهرب من المشروب .

المركبات الإلكتروليتية واللاالكتروليتية (Electrolytes and Nonelectrolytes)

كما قسمنا المركبات إلى مركبات تساهمية وأيونية فيمكن نقسم هذه المواد إلى قسمين إلكتروليتية واللاالكتروليتية والمركبات الالكتروليتية هي المركبات التي توصل محلولها أو مصهورها التيار الكهربي والمركبات التي لا توصل محلولها أو مصهورها التيار الكهربي هي مركبات لاإلكتروليتية

ويمكن التفرقة بين هذين النوعين من المركبات بغمس جهاز التوصيل الكهربي في محلول أو مصهور المادة كما في الشكل (4-8)



الشكل (4-8)

فإذا وضعنا في جهاز التوصيل ماء نقياً نجد الماء غير موصل للكهرباء فهو مادة لاالكتروليتية وإذا وضعنا محلولاً لكلوريد الهيدروجين أو كلوريد الصوديوم أو نترات الصوديوم أو هيدروكسيد الصوديوم نجد أن هذه المحاليل توصل التيار الكهربي إذاً فهي مواد الكتروليتية. وإذا وضعنا محلولاً للسكر أو الكحول الايثيلي أو الجلسرين نجد أن هذه المحاليل لا توصل التيار الكهربائي فهي مواد لاالكتروليتية ولذلك نستطيع القول إن كل المركبات الذائبة في الماء هي مواد الكتروليتية بينما هناك مواد تساهمية تذوب في الماء بعضها الكتروليتي وبعضها لاالكتروليتي .

وبناء عليه يمكن تقسيم المواد والمركبات إلى مواد موصلة للتيار الكهربائي وهي المواد والمركبات الأيونية فالمواد التساهمية القطبية والمركبات الأيونية تتكون من أيونات حتى في حالتها الصلبة ولكن عندما تذوب هذه المركبات أو تنصهر فإن أيونات هذه المركبات تكون حرة في الانتقال إلى مصعد (Anode) أو مهبط (Cathode) ولذلك فكل المركبات الأيونية في محاليلها هي مواد الكتروليتية قوية (Strong electrolyte) والمركبات التساهمية القطبية كجزيئات هي جسيمات متعادلة كهربائياً ولذلك فهي في أحسن حالتها مركبات ضعيفة التوصيل الكهربائي فهي مواد الكتروليتية مثل كلوريد الهيدروجين السائل النقي، الماء النقي ، الأمونيا ، حمض الخليك ومعظم المركبات العضوية بينما محاليل هذه المركبات في الماء فهي

موصلة للتيار الكهربائي ومن جهة أخرى إذا أذيبت هذه المركبات النقية في البنزين (مذيب غير قطبي) فإن محاليلها لا توصل التيار الكهربائي .
كيف توصل المحاليل التيار الكهربائي هذا ما سنبحثه في باب الكيمياء الكهربائية (Electrochemistry).

1- طرق التعبير عن التركيز : Methods of Expression Concentration

1-1 - النسبة المئوية الوزنية : Percent by weight

يعبر عن النسبة المئوية الوزنية لمادة ما في خليط أو مزيج بأنها عدد جرامات المادة المذابة في 100 جرام من الخليط أو المزيج (محلول أو مادة صلبة) وقد شاع استخدام هذا التعبير لكونه لا يتعلق بدرجة الحرارة . **مثال** : إن محلول 10% من حمض الكبريتيك يعني أن هذا المحلول يحوي 10 جرام من حمض الكبريتيك و 90 جرام من المذيب (الماء مثلا) ولتحضير محلول 5% من كلوريد الصوديوم يلزم إذابة 5 جرامات من NaCl في 95 جرام من الماء ويغدو وزن المحلول مساويا إلى 100 جرام .

يرمز لهذه النسبة (wt.%) أو % (w/w) أي أنها نسبة وزن إلى وزن ونعبر عنها كمايلي :

$$wt\,\% = \frac{w_i}{w_t} \times 100 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

w_i = كتلة المادة المذابة (i) في المحلول ذو الكتلة الاجمالية (w_t) .

وفي بعض التطبيقات العملية يعبر عن التركيز الوزني المئوي بطريقة استخدام التعبير ($\frac{\text{وزن}}{\text{حجم}}$) لأن وحداته لا تختصر ويشاع استخدامه في التطبيقات الطبية (التحليل الطبي) حيث ينسب وزن المادة المقصودة إلى 100 ml من المحلول أو لتر منه والوزن يعبر عنه بالجرام أو بالميلجرام (mg) أو بالميكرو جرام ($1\mu g = 10^{-6}$ gm) ويرمز له (w / v) .

مثال : محلول الجلوكوز (w/v) % 5 يعني أنه يوجد 5 جرام من الجلوكوز في كل 100 ml من المحلول أو (5000 mg) ميلجرام من الجلوكوز في 100 مل من المحلول .

1-2- الكسر الوزني w_i : Weight fraction

يتحدد بالنسبة بين كتلة المادة (i) w_i إلى كتلة المحلول الذي يحوي k مادة ونعبر عن ذلك كمايلي :

$$w_i = \frac{w_i}{w_1 + w_2 + \ldots + w_k} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

الكسر الوزني المئوي $w_i\ \% = w_i \times 100 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$

حيث $w_1, w_2 \ldots w_k$ تمثل أوزان المواد المكونة للمحلول (أو خليط صلب) معبراً عنها بالجرامات أو بالكيلوجرامات أو بأي وحدة كتليه أخرى .

1-3- النسبة المئوية الحجمية percent volume : vol%

إذا كان المحلول مكوناً من مزيج سائلين (أو أكثر) ويشكلان محلولاً متجانساً فمن المألوف أن نعبر عن تركيز إحدى مواد المزيج كنسبة مئوية حجمية ويرمز لها (vol %) أو (v/v) أي حجم إلى حجم .

$$vol\ \% = \frac{v_i}{v_1 + v_2 + \ldots + v_k} \times 100 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

حيث v_i حجم المادة (i) في المزيج ، أو ($v_1, v_2, \ldots v_k$) هي مجموع حجوم جميع المواد المكونة للمحلول .

مثال : محلول يحوي (12 % by vol) من الايثانول يعني ذلك أن كل 100 ml من هذا المحلول يحتوي 12 ml من الايثانول و 88 ml من الماء . وننبه هنا إلى أن عملية مزج السوائل القطبية لا تخضع لقوانين الحالة المثالية لأن قوى التأثير المتبادلة بين جزيئات مختلف المواد تلعب دوراً مهماً في تحديد الحجم النهائي حيث تترافق عملية المزج عادة بتغير في الحجم (V) يحدث أثناء المزج ، فإذا

مزجنا 15 ml من الايتانول مع 85 ml من الماء فلن يكون الحجم النهائي 100 ml بل أقل من ذلك بقليل ، وهذا مايتوجب أخذه في الحسبان عند إجراء قياسات دقيقة *

1-4- الكسر الحجمي ϕ_i : The volume fraction

ويعبر عنه بنسبة حجم المادة (i) في الخليط (أو المزيج) إلى مجموع حجـــوم المواد المكونة للمادة :

$$\phi_i = \frac{v_i}{v_1 + v_2 + ... + v_k} \quad .... \quad (5)$$

v_i = حجم المادة المقصودة (i) في الخليط ، و $v_1, v_2 ... v_k$ هي مجموع حجـــوم المواد المكونة للخليط .

وتستخدم هذه العلاقة في حساب الكسر الحجمي لأجل السوائل والغازات .

1-5- الكسر المولي x_i : The mole fraction

الكسر المولي **هو النسبة بين عدد مولات (n_i) للمادة (i) إلى عدد المــولات الكلي (n_t)** المكونة للمحلول أو الخليط ونعبر عن ذلك كمايلي :

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + ... + n_k} = \frac{n_i}{n_t} \quad .... \quad (6)$$

(المول المئوي)$x_i \,\% = x_i \times 100$

ودائماً **الكسر المولي للمذاب + الكسر المولي للمذيب = 1.0**

وتستخدم هذه العلاقة في السوائل والغازات والمواد الصلبة على حد سواء .

---

* لمزيد من التفاصيل حول هذا الموضوع راجع كتاب :

.Robert A . ALBERTY , Physical chemistry , 7 th , ed. (1987)

6-1- التركيز المولالي m : molal concentration

وهي طريقة أخرى للتعبير عن التركيز ونعرفها كمايلي : التركيز المولالي **هو "عدد مولات المادة المذابة في 1000 جرام من المادة المذيبة** " ونوضح هنا أن مولات المادة المذابة يتم وضعها في وعاء يحوي 1000 جرام من المادة المذيبة ، والمحلول الناتج هكذا يعبر تماما عن التركيز المولالي m .

(انتبه إلى الفرق بين التركيز المولالي والتركيز المولاري) .

$$\text{التركيز المولالي } m = \frac{\text{عدد مولات المادة المذابة}}{\text{وزن المذيب بالكيلوجرام}} \quad .... \quad (7)$$

7-1- التركيز المولاري M : Molar concentration

التركيز المولاري **هو عدد مولات المادة المذابة في لتر من المحلول** ويعبر عنه بواحدة (مول / لتر) ونوضح هنا أن عدد المولات من المادة المذابة تذاب في أقل كمية من المذيب في دورق حجمي قياسي (volumetric flask) سعة لتر واحد بإضافة المزيد من الماء المقطر حتى العلامة الموجودة على عنق الدورق الحجمي القياسي (يجب أن يكون أسفل التقعر لسطح الماء ملامسا للعلامة على عنق الدورق) . ونعبر عن ذلك كما يلي :

$$\text{التركيز المولاري } M = \frac{\text{عدد مولات المادة المذابة}}{\text{حجم المحلول باللتر}} \quad .... \quad (8)$$

مثال : لتحضير محلول سكري تركيزه (1 مول / لتر) أي (1 مولاري) نضع في دورق حجمي قياسي سعة 1 لتر 342 جرام من السكروز (سكر الطعام) الجاف ثم نضيف كمية مناسبة من الماء ونرج بشدة حتى تمام الذوبان ، وبعد ذلك نكمل الحجم إلى لتر بإضافة مايلزم من الماء المقطر حتى العلامة الموجودة على عنق الدورق (على افتراض أن درجة حرارة المحلول وغرفة المعمل هي حوالي $20\ ^{o}C$) .

8-1- العيارية N : Normality

عيارية المحلول هي عبارة عن "**عدد الأوزان المكافئة من المادة المذابة في لتر من المحلول**" ويختلف هذا المفهوم بحسب طبيعة التفاعل ، ولسوف نميز بين صنفين أساسيين من التفاعلات هما : تفاعلات (الأكسدة- الاختزال) وتفاعلات (حمض – قاعدة) . ولهذا لابد لنا من أن نعرّف مفهوم المكافئ (Equivalent) ، والوزن المكافئ (Equivalent weight) .

1-8-1- المكافئ : إنه مقدار كيميائي لكمية المادة ويرمز له اختصاراً .eq وان التعريف الدقيق للمكافئ يعتمد على نوع التفاعل (حمض- قاعدة ، أم أكسدة - اختزال)،ولكن المكافئ فيهذين النوعين من التفاعلات يعرّف بنفس الطريقة وهي :

" **تتفاعل المواد فيما بينها بنسبة مكافئ إلى مكافئ أي بنسبة (1:1) مكافئ من كل مادة**" ، وهذا التعريف هو المفتاح الأساسي الذي تبنى عليه الحسابات الكمية في التفاعلات ، فإذا تفاعلت مادة A مع أخرى B نقول :

(9) .... **1 مكافئ من المادة A يتفاعل مع 1 مكافئ من المادة B بالضبط**

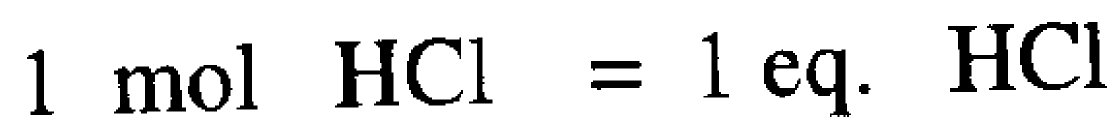
آ) من أجل تفاعل (حمض – قاعدة) : نوضح مفهوم المكافئ كمايلي :

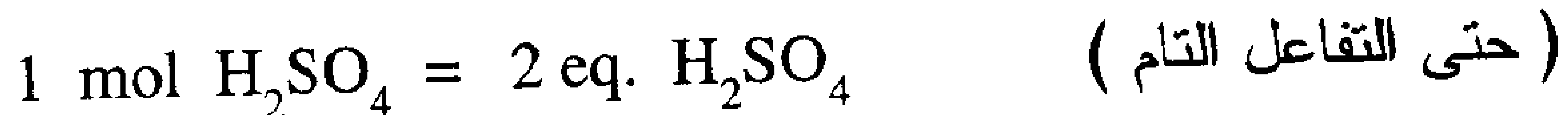
- إن 1 مكافئ من حمض ما هو كمية الحمض التي تطلق 1 مول من أيونات الهيدروجين H^+ .

- إن 1 مكافئ من قاعدة ما هو كمية القاعدة التي تطلق 1 مول من أيونات الهيدروكسيل OH^- .

توجد علاقة بسيطة بين (المول) والمكافئ لحمض ما ، ونقول : إن عدد المكافئات في 1 مول من حمض ما يساوي عدد البروتونات H^+ التي تتعادل عندما يتفاعل 1 مول من الحمض (ينطبق هذا تماماً على القاعدة كذلك) .

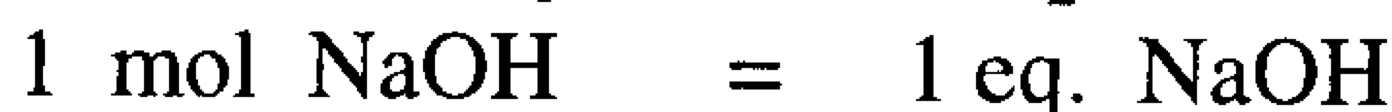
ونذكر على سبيل المثال الحموض HCl و H_2SO_4 و H_3PO_4 حيث نجد من أجلها أن :


$1 \text{ mol } HCl = 1 \text{ eq. } HCl$


$1 \text{ mol } H_2SO_4 = 2 \text{ eq. } H_2SO_4$ (حتى التفاعل التام)


$1 \text{ mol } H_3PO_4 = 3 \text{ eq. } H_3PO_4$ (حتى التفاعل التام)

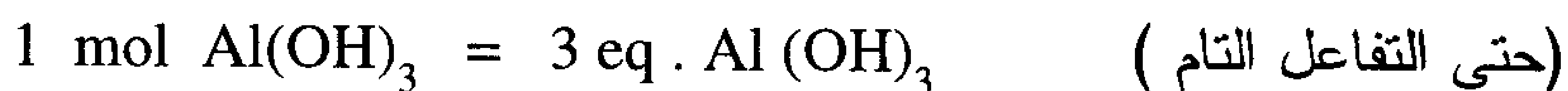
ومن أجل القاعدة نذكر : $Na\,OH$, $Ca\,(OH)_2$, $Al(OH)_3$ حيث نجد :



$$1\ mol\ NaOH = 1\ eq.\ NaOH$$



$$1\ mol\ Ca\,(OH)_2 = 2\ eq.\ Ca\,(OH)_2$$ (حتى التفاعل التام)



$$1\ mol\ Al(OH)_3 = 3\ eq.\ Al\,(OH)_3$$ (حتى التفاعل التام)

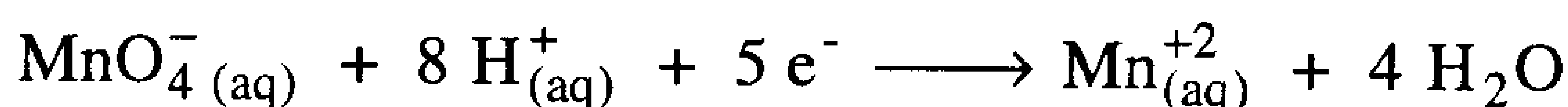
ب- من أجل تفاعل (أكسدة – اختزال): فإن تعريف المكافئ يستند إلى أن عـــدد الإلكترونات التي تفقدها مادة ما يجب أن يساوي عدد الإلكترونات التـــي تكســبها المادة الأخرى . وعلى هذا نقول :

(10) .... **عدد مكافئات المادة المؤكسدة = عدد مكافئات المادة المختزلة**

ونوضح هذا المفهوم الأساسي بالقول :

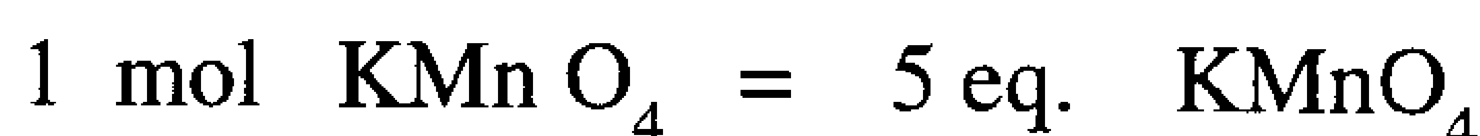
من أجل مادة تشترك بتفاعل (أكسدة – اختزال) يعرّف المكافئ بأنـــه : كميـــة المادة التي إما أن تكتسب أو تفقد 1 مول من الإلكترونات .

ولتوضيح كيفية حساب عدد المكافئات في 1 مول من المادة نذكر الأمثلة التالية:



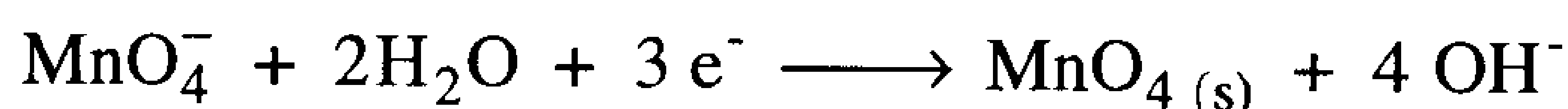
$$MnO_{4\,(aq)}^- + 8\,H_{(aq)}^+ + 5\,e^- \longrightarrow Mn_{(aq)}^{+2} + 4\,H_2O$$

في هذا التفاعل كل 1 مول من MnO_4^- تكتسب 5 إلكترونات ولذلك نجد :

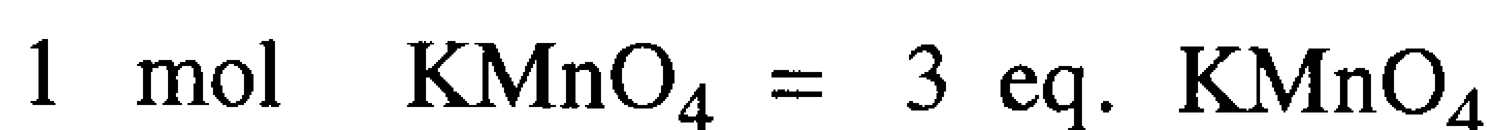


$$1\ mol\ KMn\,O_4 = 5\ eq.\ KMnO_4$$

وعندما يتم اختزال أيون البرمنجنات في وسط متعادل أو قليل القاعديــــة فــإن التفاعل يكون كما يلي :



$$MnO_4^- + 2H_2O + 3\,e^- \longrightarrow MnO_{4\,(s)} + 4\,OH^-$$



$$1\ mol\ KMnO_4 = 3\ eq.\ KMnO_4$$

1-8-2- الوزن المكافئ .Equivalent weight : eq-wt

" **الوزن المكافئ ببساطة هو وزن 1 مكافئ من المادة** " ولحساب قيمته من أجــل مادة ما يلزم معرفة وزن الصيغة (formula weight) للمركب وعدد المكافئات في المول الواحد .

بقي أن نذكر أنه بمعرفتنا للوزن المكافئ لمادة متفاعلة فإننا نكون قد حددنا العلاقة الكمية التي تستخدم في الحسابات المختلفة . وعندما نعبر عن الوزن المكافئ بالجرام فيدعى " الوزن المكافئ الجرامي " (gm - eq . wt) .

مثال (1) : احسب الوزن المكافئ لحمض الكبريتيك بافتراض أنه يتعادل كلياً في التفاعل .

الحل :

نحسب أولا وزن الصيغة (الوزن الجزيئي) لحمض الكبريتيك ، فنجد :

$$M(H_2SO_4) = 2 + 32 + 16 \times 4 = 98 \quad gm/mol$$
$$1\ mol\ H_2SO_4 = 2\,eq.\ H_2SO_4$$
$$1\ eq.\ H_2SO_4 = \frac{1mol\ H_2SO_4}{2} = \frac{98}{2} = 49.0 \quad gm\ H_2SO_4$$

مثال (2) : احسب الوزن المكافيء لهيدروكسيد الصوديوم NaOH عندما يدخل في تفاعل ويتعادل بالكامل .

$$1\ mol\ \ NaOH = 1\ eq.NaOH$$
$$M = 23 + 16 + 1 = 40 \quad gm/mol$$
$$1\ eq.NaOH = \frac{40}{1} = 40 \quad gm\ \ NaOH$$

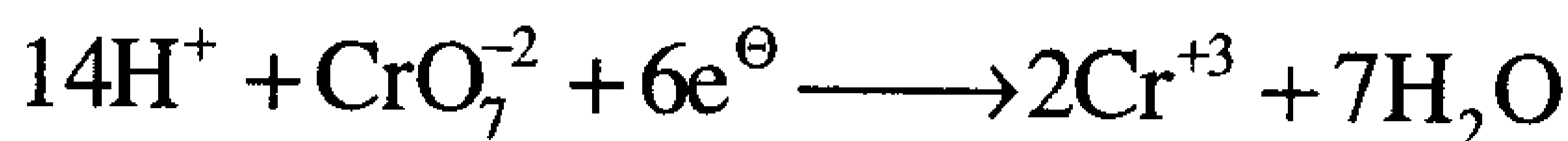
مثال (3): في تفاعل (أكسدة – اختزال) يختزل الكروم في مركب $Na_2Cr_2O_7$ إلى Cr^{+3} في وسط حمضي .

آ) كم مكافئاً يوجد في 1 مول من هذا المركب ؟

ب) احسب الوزن المكافئ لهذا المركب .

الحل :

آ) يختزل الكروم من (+6) إلى (+3) وبما أنه يوجد ذرتا كروم في المركب فإن كل جزيئة سوف تكتسب ($3 \quad 2 = 6\ e^-$) وهذا يعني أن كل 1 مول من هذا المركب سوف يكتسب 6 مول من الإلكترونات ولذلك نجد :



$$14H^{+} + CrO_7^{-2} + 6e^{\ominus} \longrightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O$$

$$1\ \text{mol}\ Na_2Cr_2O_7 = 6\ \text{eq}.\ Na_2Cr_2O_7$$

ب)

$$M = 23\times2 + 52\times2 + 16\times7 = 262\ \ \text{gm/mol}$$

$$M = 1\ \text{mol}\ Na_2Cr_2O_7 = 262.0\ \ \text{gm}\ Na_2Cr_2O_7$$

$$1\ \text{mol}\ Na_2Cr_2O_7 = 6\ \ \text{eq}\ Na_2Cr_2O_7$$

$$1\ \ \text{eq}.\ Na_2Cr_2O_7 = \frac{262.0}{6} = 43.7\ \ \ \text{gm}\ Na_2Cr_2O_7$$

3-8-1 تحضير محلول عياري :

العيارية هي أحد أنواع التركيز وقد عرفناها كما يلي : "**عدد المكافئات في لتر من المحلول**" ويتم تحضير محلول 1 عياري أو (1N) من هيدروكسيد الصوديوم مثلاً بإذابة وزن مكافيء منه أي : ($\frac{40\ gm}{1}$=40gm) في دورق حجمي قياسي (volumetric flask) سعة لتر واحد بكمية مناسبة من الماء المقطر مع التحريك والرج حتى الذوبان التام ومن ثم نكمل حتى العلامة بالماء المقطر فنحصل بذلك على محلول (1N) أو 1 عياري . ونعبر عن هذا التعريف بالشكل :

$$\text{normality (N)} = \frac{\text{equivalents of solute}}{1\ \text{Liter of solution}}$$

$$\text{العيارية (N)} = \frac{\text{عدد مكافئات المذاب}}{\text{حجم المحلول باللتر}} \quad \ldots\ldots\ldots\ \ldots \quad (11)$$

$$\text{عدد المكافئات} = \frac{\text{الوزن الجزيئ}}{\text{الوزن المكافئي}} \quad \ldots\ldots\ \ldots. \quad (12)$$

2 - قانون المعايرة : لقد بينا أن التفاعلات إنما تتم بنسبة (مكافئ : مكافئ) من كل من المواد المتفاعلة وعلى هذا الأساس يتم التعادل (أو التفاعل) ولذلك يستخدم القانون التالي في المعايرة وهو :

$$N_1\ .\ V_1 = N_2\ .\ V_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots. \quad (13)$$

N_1 = عيارية المحلول الأول ، N_2 = عيارية المحلول الثاني

V_1 = حجم المحلول الأول ، V_2 = حجم المحلول الثاني

$$N = \frac{\text{عدد مكافآت}}{\text{حجم المحلول باللتر}}$$

حيث إن المواد تتفاعل مع بعضها بنسب أوزانها المكافئة .

عدد مكافآت المادة (A) = عدد مكافآت المادة (B)

$$N' \times V_L' = N \times V_L$$

$$N \times V_L = N' \times V_L'$$

وبالقسمة على 1000 للطرفين

$$N \times V_{C.C} = N' \times V_{C.C}$$

مسائل محلولة في المحاليل

1 - احسب الكسر المولي والكسر المولي المئوي والمولالية (m) لمحلول تم تحضيره بإذابة 10.6 جرام من حمض الخليك CH_3COOH في 125 جرام من الماء (H_2O) .

الحل : أولاً نحسب عدد مولات كل من المذاب والمذيب .

$$\text{عدد المولات } n = \frac{\text{الوزن } w_t}{\text{الوزن الجزيئي}} = \frac{\text{الكتلة بالجم}}{\text{الوزن الجزيئي بالجم}}$$

$$\text{عدد مولات حمض الخليك} = \frac{10.6\ gm}{60.0\ \frac{gm}{mol}} = 0.176\ mol$$

$$\text{عدد مولات الماء} = \frac{125\ gm}{18\ \frac{gm}{mol}} = 6.944\ mol$$

عدد المولات الكلية = عدد مولات حمض الخليك + عدد مولات الماء

= 0.176 + 6.944 = 7.12 مول

$$\text{الكسر المولي لحمض الخليك} = \frac{0.176}{7.12} = 0.025$$

$$\text{الكسر المولي للماء} = \frac{6.944}{7.12} = 0.975$$

الكسر المولي المئوي لحمض الخليك = 0.025 × 100 = 2.5 %

الكسر المولي المئوي للماء = 0.975 × 100 = 97.5 %

$$\text{المولالية}(m) = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلو جرام}} = \frac{0.176\text{مول}}{0.125\text{ كجم}} = 1.41\text{مول/كجم}$$

2- احسب الكسر المولي (MF) للمذاب والمذيب لمحلول مائي تركيزه 1.0 مولالي (1m) .

الحل :

محلول تركيزه (1m) يعني 1.0مول من المذاب ذائباً في 1.0كجم من المذيب .

$$\therefore \text{عدد مولات المذيب} = \frac{1000}{18} = 55.6\text{ مول}$$

عدد مولات المذاب = 1.0 مول

الكسر المولي للمذاب $MF = \frac{55.6}{55.6+1} = \frac{55.6}{56.6} = 0.982$

الكسر المولي للمذيب $MF = \frac{1}{56.6} = 0.018$

أو $= 1.0 - 0.982 = 0.018$

3- محلول مائي لكبريتات المغنيسيوم ($MgSO_4$) تركيزه 10% (وزناً) احسب الكسر المولي (MF) للمذاب والمذيب .

الحل :

10% محلول($MgSO_4$) تعني 10جم ($MgSO_4$) في كل 100 جم من المحلول المائي أي 10جم ($MgSO_4$) ، 90 جم ماء

عدد مولات ($MgSO_4$) $= \frac{10}{120} = 0.083$ مول

عدد مولات (H_2O) $= \frac{90}{18} = 5.00$ مول

الكسر المولي (MF) المذاب $= \frac{0.083}{0.083+5} = 0.016$

الكسر المولي (MF) للمذيب $= \frac{5}{5.083} = 0.984$

أو $1.0 - 0.016 = 0.984$

4- محلول مائي لحمض الخليك (CH_3COOH) تركيزه 1.5 مولاري وكثافته 1.1 جم/سم^3 احسب النسبة المئوية الوزنية لتركيز هذا المحلول .

الحل :

كتلة 1 لتر = $1L = 1000\,\not{c}C \times 1.1\ gm/\not{c}C = 1100\ gm$

المولارية (1.5) = $\frac{\text{عدد المولات}}{VL}$ ∴ عدد مولات المذاب =1×1.5 = 1.5 مول

كتلة المذاب (حمض الخليك) = 1.5 ×60 =90 جم

كتلة المذيب (H_2O) = 1100−90 =1010 جم

حمض الخليك $\%(w/w) = \frac{90}{1100} \times 100 = 8.18\%$

5- محلول متجانس من البنزين (C_6H_6) والكلوروفورم ($CHCl_3$) فإذا كان الكسر المولي (MF) للبنزين هو 0.45 .احسب النسبة المئوية الوزنية للبنزين في هذا المحلول .

الحل :

$$MF\,(C_6H_6) = \frac{0.45}{1} = 0.45 \quad \& \quad MF(CHCl_3) = \frac{0.55}{1} = 0.55$$

كتلة 0.45 مول من C_6H_6 $78 \times 0.45 = 35.1gm$

كتلة 0.55 مول $CHCl_3$ $119.5 \times 0.55 = 65.73gm$

الكتلة الكلية للمحلول $65.7 + 35.1 = 100.83\ gm$

$$\%(w/w)C_6H_6 = \frac{35.1}{100.8} \times 100 = 34.81\%$$

$$\%(w/w)CHCl_3 = \frac{65.7}{100.8} \times 100 = 65.16\%$$

6- 500 سم^3 لمحلول مائي لكلوريد الباريوم ($BaCl_2$) كثافته 1.1 جم/سم^3 تم تبخيره فكانت كتلة كلوريد الباريوم الجافة 45 جم .احسب مولارية ومولالية هذا المحلول .

الحل :

كتلة المحلول = 500 سم^3 × $\frac{1.1\ \text{جم}}{\text{سم}^3}$ = 550 جم

كتلة المذيب (H_2O)= 550 – 45 = 505 جم

عدد مولات المذاب ($BaCl_2$) = $\frac{45}{208} = 0.216$ مول

∴ مولارية المحلول (M) = $\frac{0.216}{0.5} = 0.432$ **مولاري**

مولالية المحلول (m) = $\frac{0.216}{\frac{505}{1000}} = \frac{0.216}{0.505} = 0.428$ مولالي

7 – احسب وزن بيكربونات الصوديوم ($NaHCO_3$) اللازمـــة لتحضـــير محلـــول حجمه 150 سم^3 وتركيزه (0.35 M) .

الحــــل :

من القانون نعلم أن :

$$\text{M المولارية} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{حجم المحلول بالتر}} = \frac{\text{كتلة المذاب}}{\text{الحجم بالتر} \times \text{الوزن الجزيئي}}$$

كتلة المذاب = المولارية (M) × الحجم باللتر × الوزن الجزيء

$$0.35\ \frac{\text{مول}}{\text{ليتر}} \times \left(150\ cm^3 \times \frac{1\ L}{1000\ cm^3}\right) \times \frac{84\ \text{جرام}}{\text{مول}}$$

الوزن = 4.41 جرام

نأخذ وزن مقداره 4.41 جرام من بيكربونات الصوديوم ونذيبه في حجم كلي مقداره 150 سم^3 فنحصل على محلول تركيزه 0.35 M .

8– احسب مولالية (m) محلول تم تحضيره بإذابـــة 262 جـــرام مـــن الاتيليـــن جليكول $C_2H_6O_2$ في 8000 جرام من الماء ؟ .

الحــــل :

$$\text{المولالية (m)} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلو جرام}}$$

$$\text{عدد المولات } C_2H_6O_2 = \frac{262.0\ \text{جرام}}{62.0\ \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 4.23\ \text{مول}$$

$$\text{وزن المذيب بالكيلو جرام} = 8000\ \text{جرام} \times \left(\frac{\text{كيلو جرام}}{1000\ \text{جرام}}\right) = 8.0\ \text{كجم}$$

$$\text{المولالية(m)} = \frac{4.23\ \text{مول}}{8.00\ \text{كيلو جرام}} = 0.53$$

9- محلول مائي حجمه 120 سم^3 ويحتوي على 15 جــرام ســكر $(C_{12}H_{22}O_{11})$ إذا كــانت كثافــة هــذا المحلــول هــي 1.042 جــرام / سـم^3 فــأوجد :

i) مولالية المحلول . ii) مولارية المحلول .

الحـــل:

كتلة المحلول = (120 سم^3) × (1.042 جرام / سم^3) = 125.04 جرام

كتلة المذيب = كتلة المحلول − كتلة المذاب

= 125.04 − 15.0 = 110.04 جرام

عدد مولات السكر = $\frac{15.0 \text{ gm}}{342 \frac{\text{gm}}{\text{mol}}}$ = 0.044 مول

i)المولالية(m) = $\frac{\text{عدد المولات}}{\text{وزن المذيب بالكيلوجرام}} = \frac{0.044 \text{ مول}}{0.11 \text{ كجم}}$ = 0.4 m (مولالي)

ii)المولارية M = $\frac{\text{عدد المولات}}{\text{حجم المحلول باللتر}} = \frac{(0.044 \text{ مول})}{\frac{(120 \text{ سم}^3) \times (1 \text{ ليتر})}{(1000 \text{ سم}^3)}}$

= 0.366 مول / ليتر (مولاري)

10- أذيب 10.0 جرام من كلوريد الصوديــوم (NaCl) فــي 75.0 جــرام مــن الماء(H_2O) فنتج عنه محلول له كثافة تساوي 1.077 جرام / سم^3 . احسب

i) النسبة المئوية الوزنية لكل من الملح والماء .

ii) احسب الكسر المولي لكل من الملح والماء .

iii) احسب المولالية (m) والمولارية (M) والعيارية (N) للمحلول .

الحـــــل :

كتلة المحلول = كتلة المذاب + كتلة المذيب

= 10 جرام + 75 جرام = 85 جرام

i) النسبة المئوية الوزنية للملح = $\frac{10}{85} \times 100 = 11.76$ %

النسبة المئوية الوزنية للماء = $\frac{75}{85} \times 100 = 88.24$ %

ii) حساب الكسر المولي :

$$\text{عدد مولات الملح} = \frac{10\ \text{جرام}}{58.45\ \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.171\ \text{مول}$$

$$\text{عدد مولات الماء} = \frac{75\ \text{جرام}}{18\ \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 4.167\ \text{مول}$$

$$\text{عدد المولات الكلية} = 0.171 + 4.167 = 4.338$$

$$\text{الكسر المولي للملح} = \frac{0.171}{4.338} = 0.04$$

$$\text{الكسر المولي للماء} = \frac{4.167}{4.338} = 0.96$$

iii) $\text{المولالية}\ (m) = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلو جرام}} = \frac{0.171\ \text{مول}}{0.075\ \text{كجم}} = 2.28$

$$\text{المولارية}\ (M) = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول باللتر}}$$

أولاً نوجد حجم المحلول وذلك بمعلومية الكثافة وكتلة المحلول :

$$\text{الكثافة} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الحجم}} \Leftarrow \therefore \text{الحجم} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الكثافة}}$$

$$\text{الحجم} = \frac{85\ \text{جرام}}{1.077\ \frac{\text{جرام}}{\text{سم}^3}} = 79.0 \times 10^{-3}\ \text{لتر}$$

$$\text{المولاري}\ (M) = \frac{0.171\ \text{مول}}{79 \times 10^{-3}\ \text{لتر}} = 2.16\ \text{مول/لتر}$$

$$\text{العيارية}\ (N) = \frac{\text{عدد المكافئات}}{\text{حجم المحلول باللتر}} = \frac{\frac{\text{الوزن}}{\text{الوزن المكافئ}}}{\text{حجم المحلول باللتر}}$$

$$N = \frac{\frac{10gm}{58.5\,gm/mol}}{0.079L} = \frac{0.171\ \text{مكافئ}}{0.079\ \text{لتر}} = 2.16\ \text{مكافئ / لتر}$$

11-محلول يحتوي على 121.0 جرام من نترات الزنك $Zn(NO_3)_2$ في اللتر وله كثافة 1.107 جرام /سم^3 . احسب :

i) النسبة المئوية الوزنية لنترات الزنك في المحلول .

ii) الكسر المولي لنترات الزنك .

iii) التركيز المولاري للمحلول .

الحـــل :

كتلة المحلول = الحجم × الكثافة

$$= 1000 \text{ سم}^3 \times 1.107 \frac{\text{جرام}}{\text{سم}^3} = 1107 \text{ جرام}$$

كتلة المذيب (الماء) = 1107 − 121.0 = 986 جرام

$$\text{النسبة المئوية الوزنية لنترات الزنك} = \frac{121.0gm}{1107.0gm} \times 100 = 10.93\%$$

ii) لحساب الكسر المولي لنترات الزنك ، نجد :

$$\text{نحسب عدد مولات نترات الزنك} = \frac{121.0 \text{ جرام}}{189.35 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.64 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات الماء} = \frac{986.0 \text{ جرام}}{18.0 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 54.78 \text{ مول}$$

عدد المولات الكلية = 54.78 + 0.64 = 55.42 مول

$$\text{الكسر المولي لنترات الزنك} = \frac{0.64 \text{ مول}}{55.42 \text{ مول}} = 0.012$$

$$\text{iii) المولارية(M)} = \frac{\text{عدد المولات للمذاب}}{\text{حجم المحلول باللتر}} = \frac{0.64 \text{مول}}{1.0 \text{ لتر}} = 0.64 \text{ مول/لتر}$$

12- احسب عيارية كل من المحاليل التالية :

i) 7.88 جرام من حامض النيتريك HNO_3 في لتر من المحلول .

ii) 26.50 جرام من كربونات الصوديوم Na_2CO_3 في لتر من المحلول .

الحــــل :

i) الوزن الجزيئي لحامض النيتريك = 63.02 جرام / مول

الوزن المكافئ الجرامي لحامض النيتريك = 63.02 جرام / مكافئ

العيارية (N) = عدد مكافئات المادة المذابة / حجم المحلول باللتر = $\frac{7.88 \text{ gm/L}}{63.02 \text{ gm/eq.}}$

0.125 = N مكافئ / لتر ⇔ $0.125\ N = eq./lit$

ii) الوزن الجزيئي Na_2CO_3 = 106 مول / جرام

الوزن المكافئ = $\frac{1}{2}$ × الوزن الجزيئي

= $\frac{1}{2}$ × 106 = 53.0 جرام/مكافئ

العيارية N = 26.50 جرام / لتر ÷ 53.00 جرام / مكافئ = 0.50 مكافئ / لتر = 0.5N

13- تم خلط 144.0 جرام من الكحول الايتيلي C_2H_5OH مع 96.0 جرام من الماء فتكوّن محلول له كثافة قدرها 0.888 جرام / سم3 . احسب :

i) النسبة المئوية الوزنية لكل من الكحول الإيتيلي والماء .

ii) الكسر المولي للكحول الإيتيلي .

iii) مولارية المحلول . (iv) مولالية الكحول الإيتيلي في المحلول .

الحــــل :

i) النسبة المئوية الوزنية للكحول الايتيلي = $\frac{144}{96 + 144} \times 100 = 60$ %

النسبة المئوية الوزنية للماء = $\frac{96}{96 + 144} \times 100 = 40$ %

ii) عدد مولات الكحول الايتلي = 144 جرام ÷ 46 جرام/مول = 3.13 مول

عدد مولات الماء = 96 جرام ÷ 18 جرام/مول = 5.33 مول

عدد المولات الكلية = 3.13 + 5.33 = 8.46 مول

الكسر المولي للكحول الايتيلي = $\frac{3.13 \text{ مول}}{8.46 \text{ مول}}$ = 0.37

حجم المحلول = $\frac{240 \text{ جرام}}{0.888 \text{ جرام / سم}^3}$ = 270 سم^3

iii) المولارية (M) = $\frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول بالتر}}$ = $\frac{3.13 \text{ مول}}{0.270 \text{ ليتر}}$ = 11.59

(iv) المولالية للكحول الايتيل(m) = $\frac{\text{عدد المولات}}{\text{وزن المذيب بالكيلو جرام}}$

= $\frac{3.13 \text{ مول}}{0.096 \text{ كجم}}$ = 32.60 مول/كجم

14 - محلول يحتوي على 16.0 جرام من الكحـــول الميتيلـــي(CH_3OH) ، 69.0 جرام من الكحول الإيثيلي C_2H_5OH ، 54.0 جرام مـــاء . احســـب الكســـر المولي والنسبة المئوية المولية لكل من الكحول الإيتيلي والماء .

الحـــــل :

نوجد عدد المولات لكل من :

الكحول الميثيلي = $\frac{69.0 \text{ جرام}}{32.0 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}}$ = 0.5 مول

الكحول الايتيلي = $\frac{69.0 \text{ جرام}}{46.0 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}}$ = 1.5 مول

الماء = $\frac{54.0 \text{ جرام}}{18.0 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}}$ = 3.0 مول

عدد المولات الكلية = $0.5 + 1.5 + 3.0 = 5.0$ مول

الكسر المولي للكحول الايتيلي = $\frac{1.5}{5.0}$ = 0.3

النسبة المئوية المولية للكحول الايتيلي = 0.3 × 100 = 30 %

الكسر المولي للماء = $\frac{3.0}{5.0} = 0.6$

النسبة المئوية المولية للماء = $0.6 \times 100 = 60$ %

15- احسب المولارية لكل من المحاليل المائية التالية :

i) 36.0 جرام من الجيليسيرول $C_3H_5(OH)_3$ في 1000سم^3 من المحلول .

ii) 10.0 جرام من الميثانول في 100 سم^3 من المحلول .

iii) 100.0 جرام من حمض الكبريتيك H_2SO_4 في 1.50 لتر من المحلول.

الحـــل :

i) المولارية = $\frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول باللتر}}$

عدد مولات الجليسرول = $\frac{36.0 \text{ جرام}}{92.0 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.39$ مول

المولارية = $\frac{0.391 \text{ مول}}{1.0 \text{ لتر}} = 0.391$ لتر / مول (مولاري)

ii) عدد مولات الميثانول = $\frac{10.0 \text{ جرام}}{32 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.31$ مول

المولارية = $\frac{0.31 \text{ مول}}{1\,L \times \frac{100\,cm^3}{1000\,cm^3}} = 3.10$ لتر / مول(مولاري)

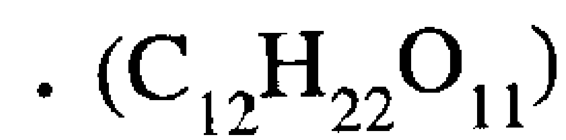
iii) عدد مولات H_2SO_4 = $\frac{100 \text{ جرام}}{98 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 1.02$ مول

المولارية = $\frac{1.02 \text{ مول}}{1.50 \text{ لتر}} = 0.68$ (مولاري)

16- محلول سكروز مركز كثافته 1.438 جرام /ســـم^3 و يحتــوي علــى 1208 جرام من السكروز في كل لتر من المحلول .

i) ما هي النسبة المئوية الوزنية لكل من السكروز والماء في المحلول ؟

ii) احسب مولارية المحلول إذا علم أن الصيغة الجزيئية للسكروز


$(C_{12}H_{22}O_{11})$.

الحـــــل :

كتلة المحلول = 1000 سم^3 $\times$ 1.438 $\frac{\text{جرام}}{\text{سم}^3}$ = 1438 جرام

كتلة الماء = كتلة المحلول - كتلة السكر

= 1438 - 1208 = 230 جرام

النسبة المئوية الوزنية للسكروز = $\frac{1208}{1438} \times 100$ = 84%

النسبة المئوية الوزنية للماء = $\frac{230}{1438} \times 100$ = 16%

عدد مولات السكروز = $\frac{1208 \text{ جرام}}{342 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}}$ = 3.53 مول

المولاري = $\frac{\text{عدد المولات}}{\text{حجم المحلول بالتر}}$ = $\frac{3.53 \text{ مول}}{1.0 \text{ بالتر}}$ = 3.53 مول/لتر (مولاري)

17-احسب الكسر المولي للبنزين C_6H_6 في المحاليل التالية :

آ) 1.0 جرام من البنزين C_6H_6 + 1.0 جرام رابع كلوريد الكربون CCl_4 .

ب) 4.0 جرام من البنزين C_6H_6 + 4.0 جــرام رابــع كـلوريد الكـــــربون CCl_4 + 4.0 جرام ثنائي كبريت الكربون CS_2 .

الحـــل :

آ) نحسب عدد المولات لكل من :

عدد مولات البنزين C_6H_6 = $\frac{1.0 \text{ جرام}}{78.0 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}}$ = 0.0128 مول

عدد مولات رابع كلوريد الكربون = $\frac{1.0 \text{ جرام}}{153.8 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}}$ = 0.0065 مول

عدد المولات الكلية = 0.0128 + 0.006 = 0.0193 مول

الكسر المولي للبنزين C_6H_6 = $\frac{0.0128 \text{ مول}}{0.0193 \text{ مول}}$ = 0.663

ب - عدد مولات البنزين $C_6H_6 = \frac{4.0 \text{ جرام}}{78.0 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.051$ مول

عدد مولات رابع كلوريد الكربون $CCl_4 = \frac{4.0 \text{ جرام}}{153.8 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.026$ مول

عدد مولات $CS_2 = \frac{4.0 \text{ جرام}}{76 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.053$ مول

عدد المولات الكلي $(n_{tot}) = 0.051 + 0.026 + 0.053 = 0.13$ مول

الكسر المولي للبنزين = $\frac{\text{عدد مولات البنزين}}{\text{عدد المولات الكلية}} = \frac{0.051 \text{ مول}}{0.13 \text{ مول}} = 0.392$

18- محلول من كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ تركيزه 0.1 مولالي(m) في الماء .

احسب ما يلي :

آ) النسبة المئوية الكتلية . ب) الكسر المولي والنسبة المئوية المولية .

الحل :

آ) من القانون العام :

المولالية m = $\frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلوجرام}} = \frac{\frac{\text{وزن الملح}}{\text{وزنه الجزيئي}}}{\text{وزن المذيب بالكيلوجرام}}$

$$0.1 \frac{\text{مول}}{\text{كجم}} = \frac{\frac{\text{كتلة الملح جرام}}{110.9 \text{ جرام/مول}}}{1 \text{ كجم}}$$

كتلة الملح = gm11.09 ; كتلة المذيب = 1000 gm

كتلة المحلول = 1000 + 11.09 = 1011.09 gm

النسبة المئوية الكتلية = $\frac{11.09}{1011.09} \times 100 = 1.097\ \%$

$$\text{عدد مولات الملح} = \frac{11.09 \text{ جرام}}{110.9 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.1 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات الماء} = \frac{1000 \text{ جرام}}{18 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 55.6 \text{ مول}$$

$$\text{عدد المولات الكلية} = 0.1 + 55.6 = 55.7 \text{ مول}$$

$$\text{الكسر المولي للملح} = \frac{0.1}{55.7} = 1.8 \times 10^{-3}$$

$$\text{النسبة المئوية المولية} = 1.8 \times 10^{-3} \times 100 = 0.18\ \%$$

19- تم تحضير محلول من كربونات الصوديوم Na_2CO_3 يحتـــوي علـــى 14% بالوزن . ماهي قيمة الكسر المولي لكربونات الصوديوم في هذا المحلول ؟

الحـــل :

حيث أن المحلول 14% بالوزن فإن هذا يعني أن كل 100 جرام محلـــول تحتوي على 14 جرام كربونات صوديوم ، 86 جرام من الماء .

$$\text{نحسب عدد مولات كربونات الصوديوم} = \frac{14 \text{ جرام}}{106 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.13 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات الماء} = \frac{86 \text{ جرام}}{18 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 4.77 \text{ مول}$$

$$\text{عدد المولات الكلية} = 4.77 + 0.13 = 4.9 \text{ مول}$$

$$\text{الكسر المولي للملح} = \frac{0.13}{4.9} = 0.026$$

20- يحتوي محلول مائي من نترات الأمونيوم NH_4NO_3 على 2.25 مـــول فـــي كل كيلوجرام من المحلول . فما هي النسبة المئوية الكتلية لنترات الأمونيـــوم في المحلول ؟ وما هي قيم الكسور المولية لكل من نترات الأمونيوم والماء؟

الحــــل :

نوجد أولاً وزن نترات الأمونيوم من العلاقة :

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الجزيئي}}$$

$\therefore$ كتلة NH_4NO_3 = عدد المولات × الوزن الجزيئي

$$= 2.25\text{مول} \times 80 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}} = 180 \text{ جرام}$$

$$\text{النسبة المئوية الكتلية في المحلول لنترات الأمونيوم} = \frac{180\text{جرام}}{1000\text{جرام}} \times 100 = 18\%$$

$$\text{كتلة الماء} = 1000 - 180 = 820 \text{ جرام}$$

$$\text{عدد مولات الماء} = \frac{820 \text{ جرام}}{18 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 45.55 \text{ مول}$$

$$\text{عدد المولات الكلية} = 45.55 + 2.25 = 47.80 \text{ مول}$$

$$\text{الكسر المولي للملح } NH_4NO_3 = \frac{2.25 \text{ مول}}{47.80 \text{ مول}} = 0.047$$

$$\text{الكسر المولي للماء } H_2O = \frac{45.55 \text{ مول}}{47.80 \text{ مول}} = 0.953$$

21- محلول من حمض الهيدروكلوريك تركيزه 0.275 مولاري وله كثافة قدرها 1.0031 جرام /سم^3 . احسب الآتي :

آ) احسب مولالية المحلول .

ب) النسبة الكتلية للحمض معبراً عنها (w/w) أي(وزن / وزن) .

جـ) النسبة المئوية المولية للحمض .

الحــــل :

$$\text{المولارية } (M) : \text{من القانون} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{حجم المحلول بالتر}} = \frac{0.275 \text{ مول HCl}}{1\,L}$$

$$\therefore \text{كتلة الحمض } HCl = 0.275 \text{ mol HCl} \times 36.45 \text{ gm/mol}$$
$$= 10.02 \text{ gm}$$

بمعلومية الكثافة نجد كتلة المحلول :

∴ كتلة المحلول بالجرام $= 1000$ سم$^3 \times 1.0031 \frac{\text{جرام}}{\text{سم}^3} = 1003.1$ جرام

أ) المولالية$(m) = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلوجرام}} = \frac{0.275 \text{ مول}}{0.993 \text{ كجم}} = 0.276$ (مولالي)

ب) النسبة المئوية الكتلية للحامض $= \frac{10.02 \text{ جرام}}{1003.1 \text{ جرام}} \times 100 = 0.01\%$ w/w

كتلة الماء $= 1003.1 - 10.02 = 993.08$ جرام

عدد مولات الماء $= \frac{993.08 \text{ جرام}}{18 \text{ مول/جرام}} = 55.17$ مول

عدد المولات الكلية $= 55.17 + 0.275 = 55.45$ مول

الكسر المولي للحمض $= \frac{0.275}{55.45} = 4.96 \times 10^{-3}$

الكسر المولي المئوي $= 4.96 \times 10^{-3} \times 100 = 0.495\ \%$

22- احسب مولالية محلول تركيزه 10% وزنا من كلوريد الصوديوم .

الحـــل :

(1).... المولالية $(m) = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلو جرام}}$

المحلول عبارة عن 10% وزنا ويعني هذا أن 10 جرام من كلوريد الصوديـــوم موجودة في 100 جرام محلول .

إذا كان لدينا 10 جرام من كلوريد الصوديوم فإن عدد المولات في هذه الحالة :

$n = \frac{10 \text{ جرام}}{58.5 \text{ جرام}} = 0.171$ مول NaCl

وزن المذيب = وزن المحلول − وزن المذاب

$=$ 100 جرام − 10 جرام = 90 جرام ماء

وزن المذيب بالكيلوجرام $=$ 90 جرام $\times \frac{1 \text{ كيلو جرام}}{1000 \text{ جرام}} = 0.09$ كيلو جرام ماء

بالتعويض بالمعادلة (1) نجد أن :

$$\therefore \text{ مولالية } NaCl\ (m) = \frac{0.171\ \ mol}{0.09\ \ kg} = 1.90\ \ m$$

23- تعتبر نترات الأمونيوم أحد الأسمدة النيتروجينية . محلول من هذا المركب تركيزه 2.48 m . احسب الكسر المولي لكل من ملح نترات الأمونيوم والماء .

الحل :

$$\text{المولالية } (m) = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلو جرام}}$$

$$\therefore \text{ يكون الأساس هو } \frac{2.48\ \ mol\ \ NH_4OH}{1\,kg\ \ H_2O}$$

$$\text{عدد مولات المذيب} = \frac{1000\,gm}{18\ \frac{gm}{mol}} = 55.6\ \text{ مول}$$

$$\text{عدد المولات الكلية} = 55.6 + 2.48 = 58.08\ \text{ مول}$$

$$\text{الكسر المولي للملح } NH_4NO_3 = \frac{2.48\ \text{ مول}}{58.08\ \text{ مول}} = 0.0427$$

$$\text{الكسر المولي للماء} = 1.00 - 0.0427$$

$$\text{بالطريقة البسيطة} = 0.9573$$

24- حمض الكبريتيك المركز له كثافة قدرها 1.84 جرام /سم^3 ، ويحتوي على 98% وزنا حمض الكبريتيك . احسب حجم الحمض الذي يحتوي على 80 جرام من حمض الكبريتيك H_2SO_4 النقي .

الحل :

نوجد كتلة الحمض الموجودة في 1.0 لتر من المحلول بمعلومية الكتلة الوزنية للحمض والكثافة .

كتلة الحمض في ١٠٠ cm^3 محلول = 1.84 $\frac{\text{جرام}}{\text{سم}^3}$ × 1 سم^3 × $\frac{98}{100}$ = 1.80 جرام

نحسب حجم الحمض الموجود في وزن مقداره 80 جرام من التناسب التالي :

1 سم^3 يـــــــــزن 1.80 جرام

x سم^3 80 جرام

حجم الحمض بالسم^3 الموجود في 80 جرام = $\frac{80 \text{ جرام} \times 1 \text{ سم}^3}{1.80 \text{ جرام}}$ = 44.4 سم^3

25- محلول من حمض الكبريتيك كثافته 1.198 جرام /سم^3 ، ويحتوي على 27% وزنا من حمض الكبريتيك H_2SO_4 . احسب :

آ) مولارية . ب) مولالية .

الحـــل :

كتلة 1 سم^3 من هذا الحامض = 1.198 (جرام / سم^3) × 0.27

كتلة الحمض في لتر محلول

= 1.198 $\frac{\text{جرام}}{\text{سم}^3}$ × 0.27 × 1000 سم^3 = 323.5 جرام

عدد مولات الحمض = $\frac{323.5 \text{ جرام}}{98 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}}$ = 3.30 مول

أ) المولارية(M) = $\frac{\text{عدد المولات}}{\text{حجم المحلول باللتر}}$ = $\frac{3.30 \text{ مول}}{1.0 \text{ لتر}}$ = 3.30

ب) كتلة المحلول = 1000 سم^3 × $\frac{1.198 \text{ جرام}}{\text{سم}^3}$ = 1198 جرام

(المذيب) كتلة الماء = 1198 - 323.5 = 8745 جرام

مولالية المحلول(m) = $\frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{كتلة المذيب بالكيلوجرام}}$ = $\frac{3.30 \text{ mol}}{0.87 \text{ kg}}$ = 3.78

مسائل غير محلولة في المحاليل

1- ما هي مولارية M أيون Cl^- الموجود في 250 ml محلول يحتوي على 7.0 gm من KCl و 7.0 gm من NaCl ؟ .

ج: 0.8548 = M

2- احسب حجم حمض الهيدروكلوريك المركز (تركيزه 36 % وزنا ، وكثافته $1.26\ gm/cm^3$) اللازم لتحضير محلول مخفف حجمه 15 لتر وتركيزه 0.5M من حمض الهيدروكلوريك ؟

ج : $603\ cm^3$

3 - خلط محلولين للسكر $(C_{12}H_{22}O_{11})$ الأول حجمه $338\ cm^3$ وتركيزه 1.5 M مولاري والثاني حجمه $615\ cm^3$ وتركيزه المولاري M = 1.25 .

(i) - أوجد التركيز المولاري للمحلول النهائي M ؟

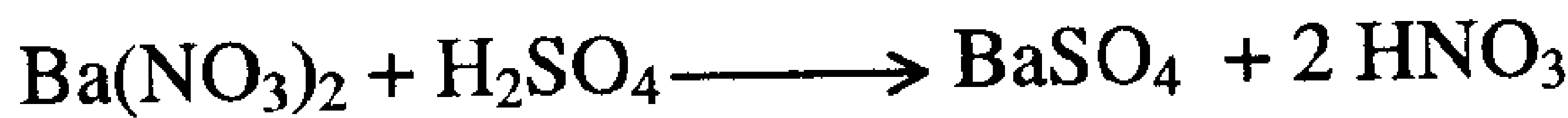
(ii) - وزن السكر المذاب في المحلول النهائي ؟

ج : (ii) 436.40 gm ، (i) M = 1.339

4 - عينة من معدن(فلز) تزن 0.073 gm ، تفاعلت تماماً مع $100\ cm^3$ من حمض الهيدروكلوريك تركيزه (0.1N) وتعادل الحمض الزائد مع $32\ cm^3$ من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم تركيزه (0.125 N) . احسب الوزن المكافئ للمعدن ؟

ج : 12.2 gm

5- أضيفت نترات الباريوم $Ba(NO_3)_2$ إلى حمض الكبريتيك حجمه 50 سم^3 فترسبت كبريتات الباريوم $BaSO_4$ وبعد الترشيح والتجفيف وجد أن وزنها يساوي 1.238 جرام . احسب مولارية وعيارية حمض الكبريتيك ؟ .



$$Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2\,HNO_3$$

ج : M = 0.1062 ; N = 0.2124

6 – محلول مائي حجمه 120 سم^3 يحتـوي علـى 15 جـرام مـن السـكروز $C_{12}H_{22}O_{11}$ فإذا علمت أن كثافة المحلول تساوي 1.047 gm/cm^3 ، فاحسـب مـايلي: (I) – مولارية المحلول(M) ، (ii) مولاليـة المحلـول(m) ، (iii)– الكسر المولي (للمذاب).

ج : M = 0.356 (i) ; m = 0.397(ii) ; (iii) =0.0071 الكسر المولي

7 – عرف التركيز المولاري ؟

ج: هو عدد مولات المادة المذابة في لتر من المحلول .

8– ما هو التركيز المولاري لكل ممايلي ؟

آ) 1.5 mol من NaCl في 200 cm^3 من المحلول .

ب) 0.284 mol من KCN في 250 cm^3 من المحلول .

جـ) 0.750 mol من H_2SO_4 في 1.35 L من المحلول .

د) 85.5 gm من HNO_3 في 1.5 L من المحلول .

ج: أ)7.5 M ب) 1.136 M جـ) 0.55 M د) 0.905M .

9– كم عدد مولات المذاب الموجودة في ؟

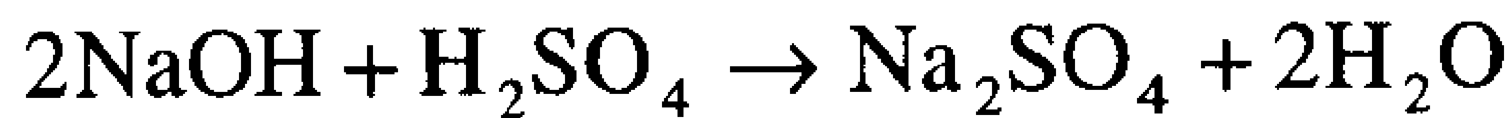
آ) 250 cm^3 من محلول 0.1 M KCl .

ب) 1.65 لتر من محلول 1.4 M $HClO_4$.

جـ) 0.025 لتر من محلول 0.1 M CH_3COOH .

ج: أ)0.025 mole ب) 2.31 mole جـ) 2.5 x 10^{-3} mole

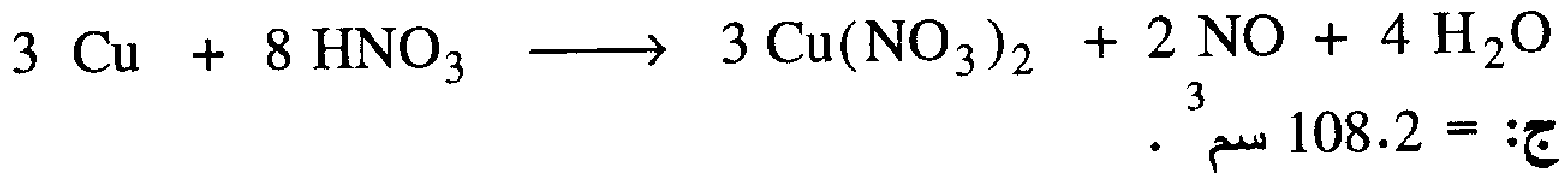
10– ما حجم (بالسنتيمترات المكعبة) محلول من NaOH تركيزه 0.1 M اللازم للتفاعل مع M 10^{-3} 5.0 مول من H_2SO_4 ليعطي Na_2SO_4 ؟ .



$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

ج: =100سم^3

11– ما عدد السنتيمترات المكعبة من محلول HNO_3 تركيزه 1.250 M التي تحتوي على حمض نيتريك كاف لإذابة عملة نحاسية كتلتها 3.22 gm وفقاً للتفاعل الآتي :



$$3\ Cu + 8\ HNO_3 \longrightarrow 3\ Cu(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$$

ج: = 108.2 سم^3 .

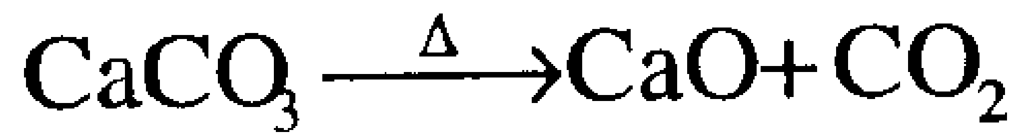
12– الزئبق مادة سامة جداً تعطل فاعلية جزيئات الأنزيم التي تفــرز التفــاعلات الكيميائية الحيوية . أخذت عينة من لحم سمك التونا وزنــها (25 gm) مــن شحنــة ضخمــة لتحليلها لإيجــاد الزئبــق فوجــد أنها تحتــوي علــى 2.1 10^{-5} مول من الزئبق ومن الناحية القانونية لايمكن بيع مواد غذائية تحتوي على أكثر من 0.50 PPM (أي نصف جزء بالمليون) . بين بالحساب ما إذا كان يجب مصادرة هذه الشحنة من التونا .

ج: 168.5 PPm > 0.5 PPm المسموح به ولذلك يجب مصادرة الشحنة .

13– محلول تركيزه 40% w/w وزناً من بروميــد الصوديــوم NaBr وكثافتــه (1.42gm/c.c) فإذا خفف 50سم^3 من هذا المحلول إلى حجم نهائي قدره 350سم^3 . ماهي مولارية المحلول المخفف النهائي ؟

ج: مولارية المحلول المخفف (0.788M) .

14– سخنت عينة من صخر يحتوي على الحجر الجيري ($CaCO_3$) كتلتها 0.2جـم وتحللت إلى أكسيد كالسيوم CaO وثاني أكسيد الكربون CO_2 وفقاً للمعادلة الأتية :



$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

أذيب أكسيد الكالسيوم الناتج في الماء مكوناً هيدروكسيد الكالسيوم حسب المعادلــة التالية : $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

وبمعادلته بحمض الهيدروكلوريك احتاجت إلى حجم قدره 30.6سم^3 من الحمــض تركيزه (0.1M) للتعادل الكامل .احسب النسبة المئوية لمادة $CaCO_3$ في العينة .

ج: 75.75% .

15- ما حجم حمض الكبريتيك المركز H_2SO_4 كثافته 1.84 جم/سم^3 وتركيزه 98%w/w وزناً الذي يجب تخفيفه لتحضير $400\ cm^3$ من محلول H_2SO_4 تركيزه $3.0\ M$ ؟ .

ج: $66.67 cm^3$

16- ما حجم الماء اللازم اضافته إلى $85\ cm^3$ من H_3PO_4 تركيزه $1.5\ M$ لينتج محلولاً مخففاً من H_3PO_4 تركيزه $0.65\ M$ ؟ .

ج: $111.15 cm^3$

17- ما الحجم الذي يجب أن يخفف إليه $250\ cm^3$ من حمض الكبريتيك H_2SO_4 تركيزه 1.4M ليعطي محلولاً مخففاً $25\ cm^3$ منه تعادلت تماماً مع $15\ cm^3$ من محلول لهيدرواكسيد الصوديوم NaOH تركيزه 0.75 M ؟ .

ج: 1.556 لتر أو 1556 سم^3 .

18- محلول يحتوي على 273.8 جم من $MgSO_4$ في اللتر وتركيزه 22%w/w وزناً .احسب مولارية وكثافة المحلول .

ج : المولارية = 2.275M الكثافة = 1.2446 جم/سم^3

19- إذا تفاعلت كربونات النحاس ($CuCO_3$) مع حمض البيركلوريك ($HClO_4$) ونتج بيركلورت النحاس $Cu(ClO_4)_2$ وثاني أكسيد الكربون والماء وفقاً للمعادلة الأتية :



$$CuCO_3 + HClO_4 \longrightarrow Cu(ClO_4)_2 + CO_2 + H_2O$$

أ) أوزن معادلة التفاعل .

ب) احسب حجم حمض البيركلوريك ($HClO_4$) بالسم^3 ،واللتر تركيزه 1.35 مولاري اللازم لتحضير 5.25جم من $Cu(ClO_4)_2$.

ج: أ) وزن المعادلة 2 مول $HClO_4$ ب) V = 29.6 سم^3

الباب التاسع

الغازات

GASES

- الحالة الغازية :

هي إحدى حالات المادة الثلاث (صلبة – سائلة – غازية) ، ويتكون الغاز من جسيمات صغيرة جداً ندعوها جزيئات حقيقية (Real molecules) وقد تكون وحيدة الذرة (مثل : Ne , Ar , Kr , Xe) أو ثنائية الذرة (N_2 , O_2) أو متعددة الذرات (CH_4 , NH_3 , CO_2) وهي تتحرك بحركة عشوائية ، وعندما تكون المسافات الفاصلة بينها كبيرة جداً وأكبر بكثير من قطرها نقول إنه لاتوجد فيما بينها قوى تأثير متبادلة (تجاذب أو تدافع) وإن حجمها صغير جداً بحيث يمكن إهماله بالنسبة لحجم الوعاء ندعو مثل هذا الغاز بالغاز المثالي وتنطبق عليه قوانين الغازات المثالية (بويل – شارل – جي لوساك) . ينحرف الغاز عن الحالة المثالية كلما زاد ضغطه أو انخفضت درجة حرارته ويدعى في هذه الحالة بالغاز الحقيقي (Real gas) . القوانين التي سنذكرها تخص حالة الغاز المثالي فقط .

وكما ذكرنا تتميز الغازات ببساطة تركيبها وسلاسة سلوكها وخلوها من التعقيد وتتكون جميع الغازات من دقائق صغيرة جداً تتحرك حركة لا نظامية (Random Motion) سريعة في جميع الاتجاهات لتملأ الفراغ الذي توضع به لأنها قليلة التجاذب فيما بينها (Weak Attraction Forces) ، وأثناء حركة هذه الجزيئات فإنها تصطدم ببعضها (collide) ، وكذلك بجدران الإناء الحاوي لها وتحدث على هذه الجدران ضغطاً (Pressure) هو أهم ما يميز الغازات . وعند هذه المرحلة نود أن يدرك الطالب طريقة ملء الغاز للفراغ الذي يوضع به وهي بسيطة جداً . تصور أنك أمسكت بقبضة يدك حفنة من كرات التنس المطاطة التامة المرونة وألقيتها بقوة على أرض هذه الحجرة مرة واحدة ماذا يحدث ؟ سوف ترتد

هذه الكرات بنفس القوة وتتجه إحداها إلى أعلى ثم إلى أسفل والأخرى إلى اليمين ثم إلى اليسار والثالثة إلى الحائط الأمامي وترتد إلى الخلفي وهكذا بعد لحظة وجيزة نجد أن جميع الكرات في حركة دائبة دائمة وأن الكرات كلها تملأ المكان بأكمله ، ولن يستطيع أي فرد أن يقف في أي ركن من أرجاء هذه الحجوة إلا وأن يصاب بإحدى هذه الكرات . وهذه الكرات التي تمثل في هذه الحالة جزيئات الغاز يمكنها أن تملأ هذه الغرفة الصغيرة أو تملأ مدرجا من مدرجات الدراسة الكبيرة أو تملأ صندوقا صغيرا ملئا كاملا لأنها تتحرك حركة لا نظامية في جميع الاتجاهات . وسنعرف الكثير عن سلوك الغازات عند الكلام على نظرية الحركة للغازات ، ولكن قبل الدخول في أية تفاصيل يجب إلقاء الضوء على ضغط الغاز وعلى الضغط الجوي تقديره وطرق قياسه .

الضغط الجوي (Atmospheric Pressure)

يعرف الضغط عادة بأنه القوة على وحدة المساحات ، ولذا يكون من الطبيعي أن تكون وحدات الضغط هي : $\frac{\text{نيوتن}}{\text{م}^2}\left(\frac{N}{m^2}\right)$ حسب النظام العالمي (SI system) أو $\frac{\text{داين}}{\text{سم}^2}\left(\frac{dyne}{cm^2}\right)$ حسب نظام سم . جم . ثانية$^{-2}$ (c.g.s system).
ويعرف النيوتن بأنه القوة التي إذا أثرت على كتلة قدرها 1 كيلوجرام تحركه بعجلة قدرها الوحدة ، أي 1 متر . ثانية$^{-2}$ ولذا تكون وحدات النيوتن هي الكيلوجرام . متر . ثانية$^{-2}$. أما الداين فيعرف بأنه القوة التي إذا أثرت على كتلة قدرها 1 جم من المادة فإنها تحركه بعجلة قدرها الوحدة يعني 1 سم . ثانية$^{-2}$. إذن وحدة الداين هي :جم . سم . ثانية$^{-2}$. ومن ذلك تتضح العلاقة 1 نيوتن = 10^5 داين وتسمى وحدة الضغط حسب النظام العالمي أي $\frac{N}{m^2}$ باسم الباسكال (Pa) تخليدا لاسم العالم الفرنسي بليز باسكال الذي أجرى العديد من الدراسات على الضغط الجوي . ويعرف الضغط الجوي أو الضغط الجوي القياسي (Standard Atmosphere) بأنه ذلك الضغط الذي يحدثه عمود من الزئبق طوله 76cm (أي 760 mm) عند درجة الصفر المئوي وعند نقطة على سطح الأرض حيث عجلة الجاذبية الأرضية = الوحدة أي 980.665 سم . ثانية$^{-2}$ أو 9.81 م .

ثانية$^{-2}$. ويرمز لوحدة الضغط بالمليمتر زئبق بالرمز (torr) اختصاراً لاسم العالم الإيطالي تور شيللي أي أن :   . 1atm = 760 mm = 760 torr

والتعبير عن الضغط الجوي بطول عمود من الزئبق قدره 76 cm مثلاً لا يدل على المفهوم الحقيقي للضغط والذي هو وحدة القوة على وحدة المساحات . أو لتحويل قيمة الضغط الجوي من وحدة الطول إلى وحدة القوة / المساحة نتبع نظام انتشار الوحدات وذلك بضرب البسط والمقام في نفس الكمية ونأخذ كثافة الزئبق عند درجة الصفر المئوي بأنها = $13.6\ gm/cm^3$ ، وعجلة الجاذبية الأرضية = $981 cm/s^2$ حسب نظام c.g.s كالأتي :

$$1atm = (76cm)\left(\frac{cm^2}{cm^2}\right)\left(\frac{13.6\ gm}{cm^3}\right)\left(\frac{981\ cm}{S^2}\right)$$

$$= 76 \times 13.6 \times 981 \frac{gm.cm.S^{-2}}{cm^2} = 1.01325 \times 10^6 \ \frac{dyne}{cm^2}$$

وإذا اتبعنا نظام SI للوحدات نعبر عن الطول بالمتر وعن الكثافة بالكيلوجرام/متر^3 وعن عجلة الجاذبية الأرضية بالمتر ثانية$^{-2}$ فنحصل على :

$$1atm = (0.76m)\left(\frac{m^2}{m^2}\right)\left(\frac{13.6\times10^3\ kg}{m^3}\right)\left(\frac{9.81\ m}{S^2}\right)$$

$$= 0.76 \times 13.6 \times 9.81 \times 10^3 \ \frac{kg\ .\ m\ .\ s^{-2}}{m^2}$$

$$= 1.01325 \times 10^5 \ \frac{N}{m^2}$$

$$= 1.01325 \times 10^5 \ \ Pa \qquad \left(1Pa = \frac{N}{m^2}\right)$$

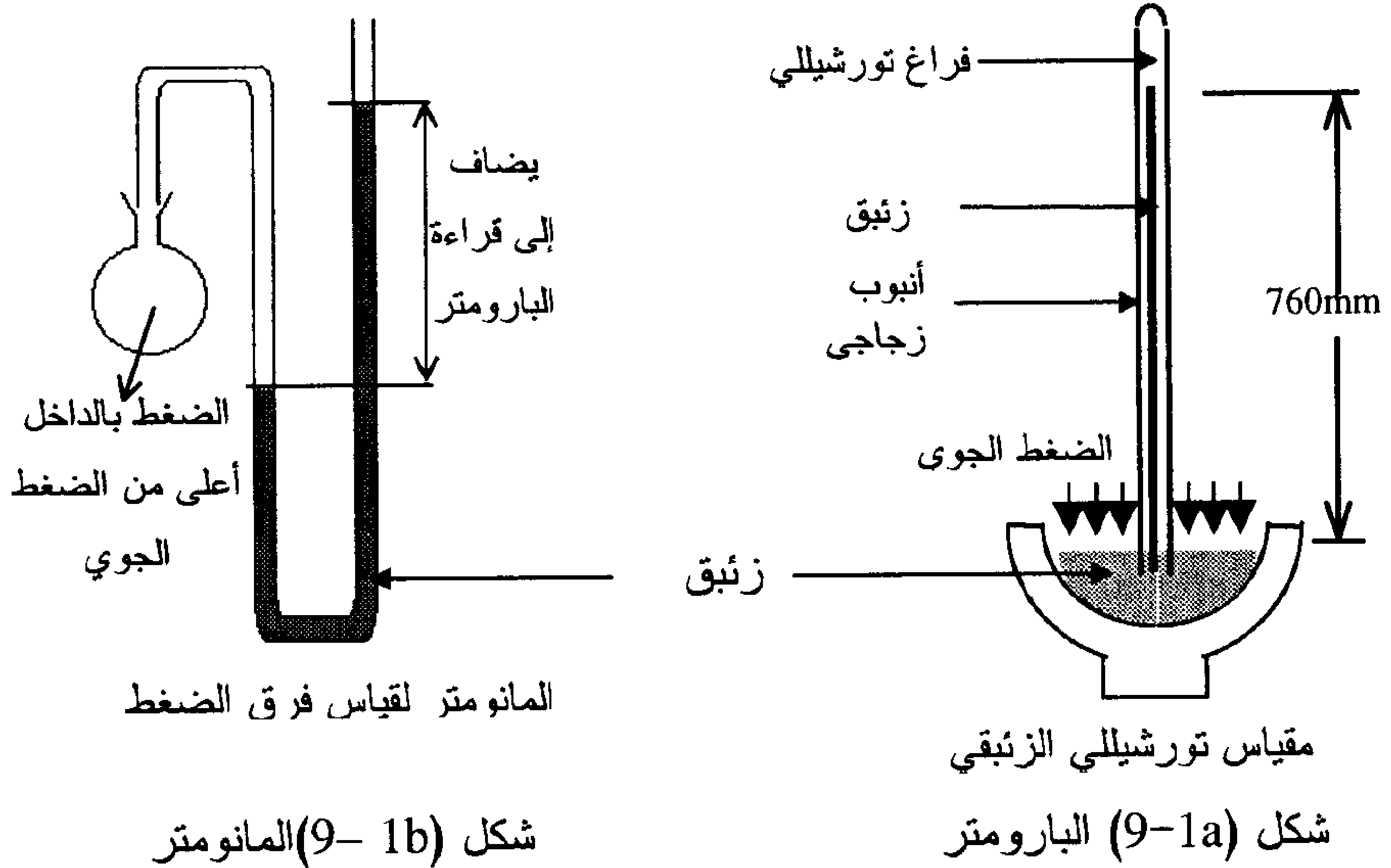
$$= 101.325 \ \ KPa$$

ولقد وجد أيضاً أن قيمة الضغط الجوي القياسي تساوي 14.7 رطل على البوصة المربعة (1 atm = 14.7 psi) وهي وحدة شائعة الاستخدام في التعبيرات الهندسية ويمكن حسابها على النحو التالي :

$$1atm = 76cm.\ \ Hg = 76cm \times \frac{1\ inch}{2.54cm} = 29.92\ inch \times d_{Hg}$$

$$= 29.92 inch \times \frac{0.49\ Lb}{inch^3} = 14.7 Lb / inch^2 (psi)$$

ويقاس الضغط الجوي في المعامل عادة باستخدام البارومتر (Barometer) شكل (9– 1a) وهو عبارة عن أنبوبة طولها أكثر قليلاً من 76سم تملأ بالزئبق وتقلب بعناية فوق كأس به زئبق فيصعد الزئبق في الأنبوبة إلى الارتفاع المعادل للضغط الجوي الخارجي ويتغير هذا الارتفاع تبعاً لقيمة الضغط الجوي ولا يبقى فوق سطح الزئبق في طرف الأنبوبة المغلق إلا فراغ يعرف باسم فراغ تورشيللي ويتغير الضغط الجوي تبعاً لظروف الطقس وارتفاع المكان أو انخفاضه عن سطح البحر . أما فروقات الضغط البسيطة فهي تقاس باستخدام المانومتر (Manometer) والمانومتر عبارة عن أنبوبة زجاجية على شكل حرف U انظر الشكل (9– 1b) وله طرفان طرف مفتوح للجو والطرف الآخر متصل بالإناء المراد معرفة اختلاف الضغط فيه عن الضغط الجوي . وبعد القراءة يطرح أو يضاف فرق الضغط المسجل (الفرق في مستوى الزئبق في طرفي المانومتر) من ارتفاع الزئبق في البارومتر فيحصل على الضغط الحقيقي في الإناء .



شكل (9– 1b)المانومتر

شكل (9–1a) البارومتر

و المانومتر جهاز غير سهل النقل من مكان إلى مكان وأيضاً فهو مناسب فقط لقراءة الفروقات الصغيرة في الضغط أما الفروقات الكبيرة في الضغط فتقرأ باستخدام أجهزة تجارية استحدثت لهذا الغرض تعرف باسم مقياس الضغط (Pressure gauge) كما في حالة قياس فرق الضغط داخل إطار السيارة عن الضغط الجوي . ويجب التنبيه أن مقياس الضغط لا يقيس الضغط داخل إطار السيارة مباشرة ولكنه يقيس فرق ضغط الإطار عن الضغط الجوي . وإذا أريد معرفة الضغط الحقيقي داخل الإطار فلابد من إضافة قراءة الضغط الجوي كما يسجلها البارومتر إلى قراءة مقياس الضغط نلفت النظر إلى هذه النقطة حتى لا يقع الطالب في خطأ أثناء حل المسائل . فإذا كانت قراءة المقياس للضغط داخل إناء هي : 28.3 psi فيكون الضغط الحقيقي داخل الإناء هو

$$28.3 + 14.7 = 43.0 \text{ psi}$$

قوانين الغازات The Gas Laws

تسلك جميع الغازات سلوكاً متشابهاً فيما يتعلق بتأثير العوامل المختلفة مثل الضغط ودرجة الحرارة والحجم عليها ويعرف مثل هذا التأثير بقوانين الغازات . والعوامل التي تؤثر في سلوك الغازات هي عادة أربعة : الضغط ودرجة الحرارة والحجم وكتلة الغاز أو عدد جزيئاته . وفي الواقع نجد أنه من الصعب دراسة تأثير هذه المتغيرات في آن واحد ، وإلا احتاج الأمر إلى الأشكال البيانية الفراغية (المجسمة) . ولتسهيل هذه الدراسة لابد وأن نثبت بعض هذه المتغيرات (اثنان مثالا) وندرس العلاقة بين المتغرين الآخرين لأننا في جميع الحالات مرتبطون بإحداثيين كارتيزيين فقط على الورق أو على السبورة هما الإحداثي السيني (الأفقي) والإحداثي الصادي (الرأسي) .

1- قانون بويل Boyle's Law (1662

وفي هذه الحالة تثبت درجة الحرارة وكمية الغاز ويكون المتغيران همـــا الحجم والضغط ، وينص القانون على ما يلي :

" عند ثبوت درجة الحرارة يتناسب حجم كمية معينة من غاز تناسباً عكسياً مـــع الضغط الواقع عليه "

ويمكن أن يعبر عن هذا القانون رياضياً على الوجه الآتـــي ، بفـــرض أن (V) هي حجم الغاز ، (P) ضغطه عند ثبوت درجة الحرارة

$$V \propto \frac{1}{P} \qquad \text{.....................} \; (1)$$

أو

$$V = \frac{K_T}{P}$$

حيث (K) مقدار ثابت ، تعتمد قيمته على كمية الغاز المستخدمة وعلـــى درجـــة الحرارة التي تجرى عندها التجربة :

$$PV = K_T$$ مقدار ثابت (عند ثبات درجة الحرارة)

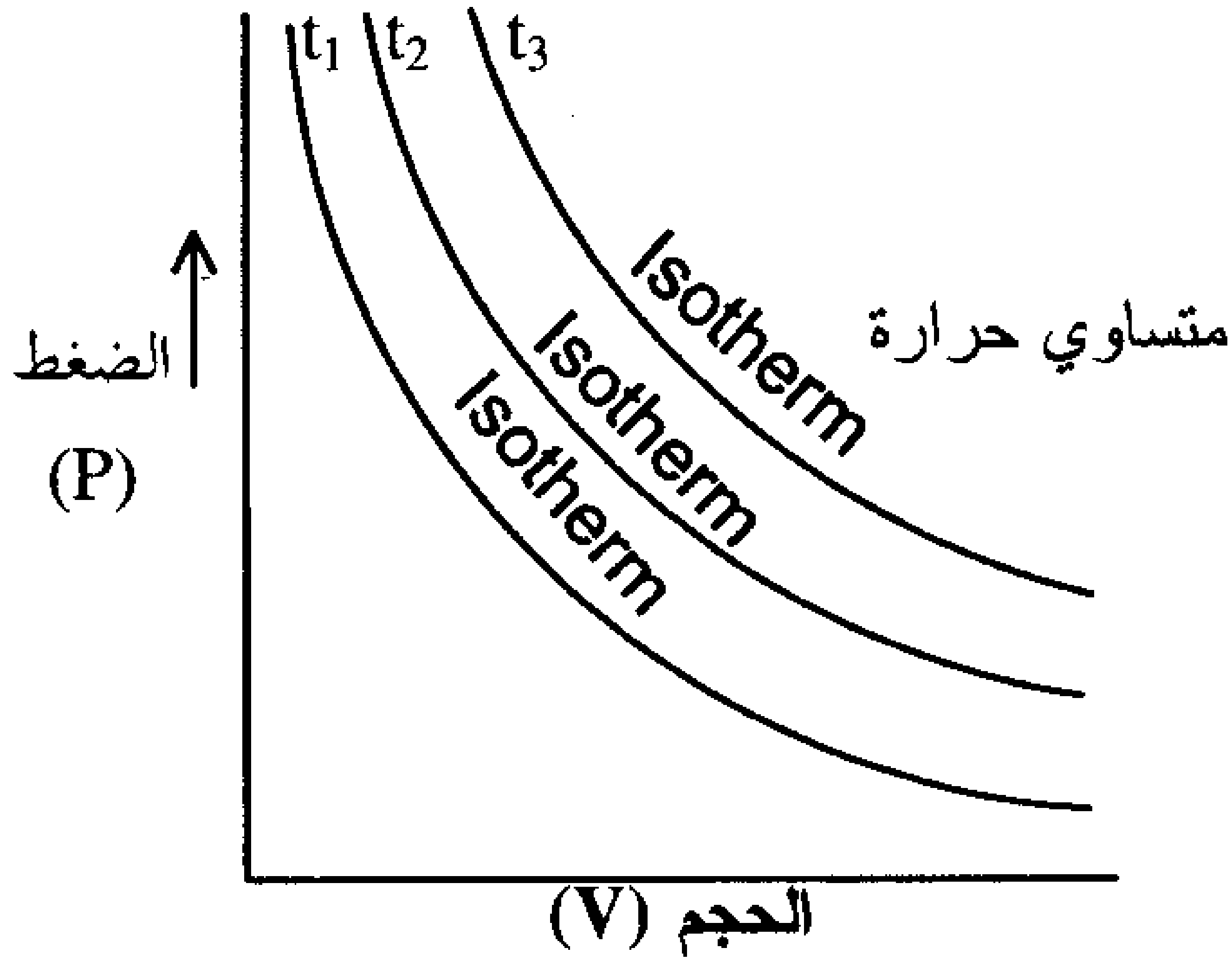
أو لنفس الكمية من الغاز عند حجمين وضغطين مختلفين وثبوت درجـــة الحـــرارة يكون

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$\boxed{\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}}$$

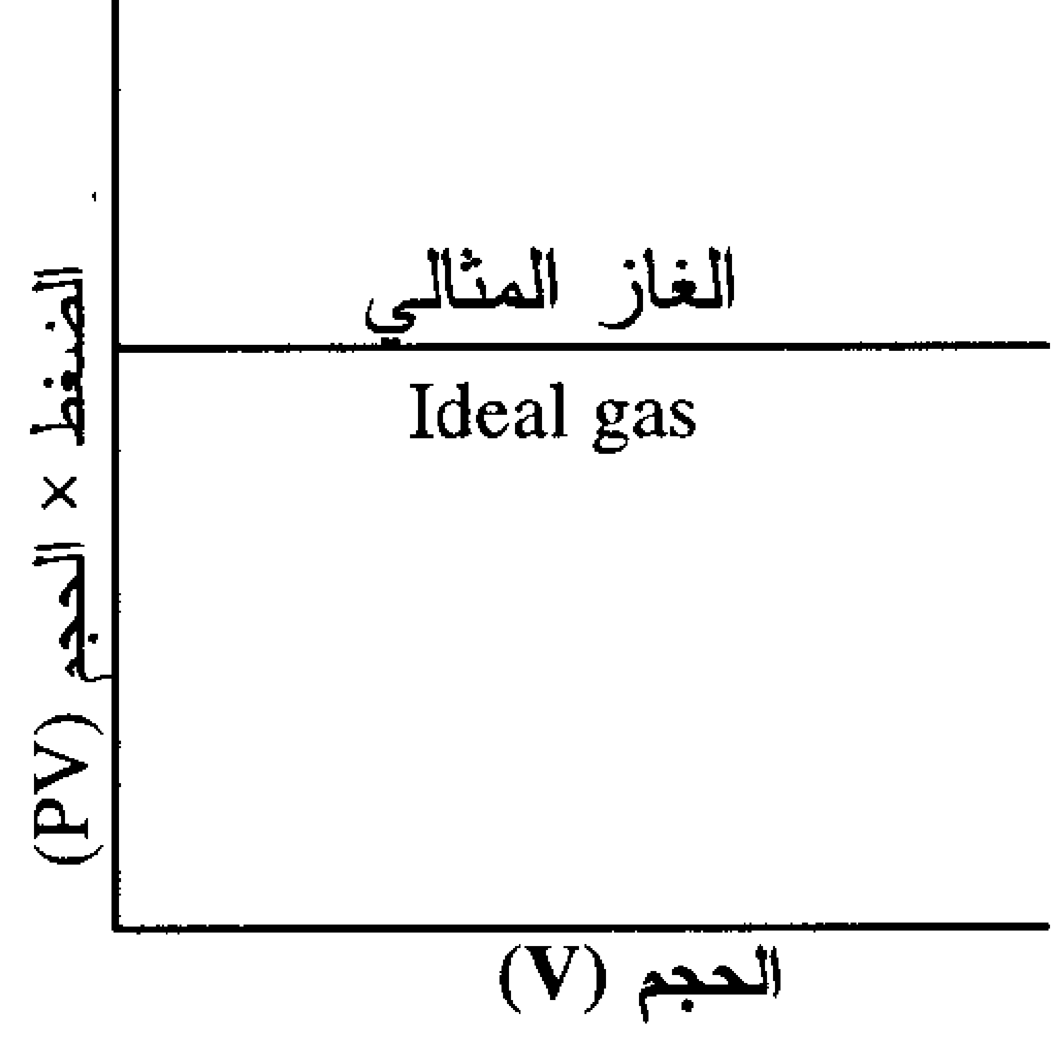
ويمكن التعبير عن قانون بويل بيانياً فنحصل على الشكل (رقم 2-9 أ،ب) .

$t_3 > t_2 > t_1$



(أ)

متساوايات الحرارة لبويل عند ثلاث درجات حرارة مختلفة



(ب)

حاصل الضرب (PV) - الحجم(V)

شكل(2-9)

ويعرف المنحنى الذي يمثل تغير حجم الغاز مع ضغطه عند ثبوت درجة الحرارة باسم "متساوي الحرارة" لبويل (Isotherm) ومن الواضح أننا نحصل للغاز الواحد على عدة متساويات للحرارة حسب الدرجة التي تجرى عندها التجربة وحسب كمية الغاز المستخدمة ويعرف مثل هذا المنحنى رياضياً باسم منحنى القطع الزائد المستطيل الشكل Rectangular hyperbola ونظراً لأن حاصل ضرب (PV) للغاز = مقدار ثابت ، فإنه برسم حاصل الضرب هذا مع الحجم أو الضغط فإننا نحصل على خط مستقيم مواز لمحور السينات (الشكل2-9 ب) ويكون هذا هو سلوك الغاز المثالي (Ideal Gas) .

2- قانون شارل Charle's Law

وهنا يثبت الضغط وكمية الغاز ويكون المتغيران هما الحجم ودرجة الحرارة وينص القانون على ما يلي " **عند ثبوت الضغط يتناسب حجم كمية معينة من غاز تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة (Absolute temperature)"** .

وإذا رمزنا للحجم كالمعتاد بالرمز (V) وإلى درجة الحرارة المطلقة بالرمز (T) نجد أن :عند ثبوت الضغط

$$V \propto T \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

$$\therefore \quad V = k_p T$$

أو

$$\frac{V}{T} = k_p$$

حيث k مقدار ثابت وتعتمد قيمته على كمية الغاز وعلى قيمة الضغط الثابت .

إذا تغيرت درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 فإن الحجم سيتغير من V_1 إلى V_2 وعند ثبوت الضغط ستصبح المعادلة

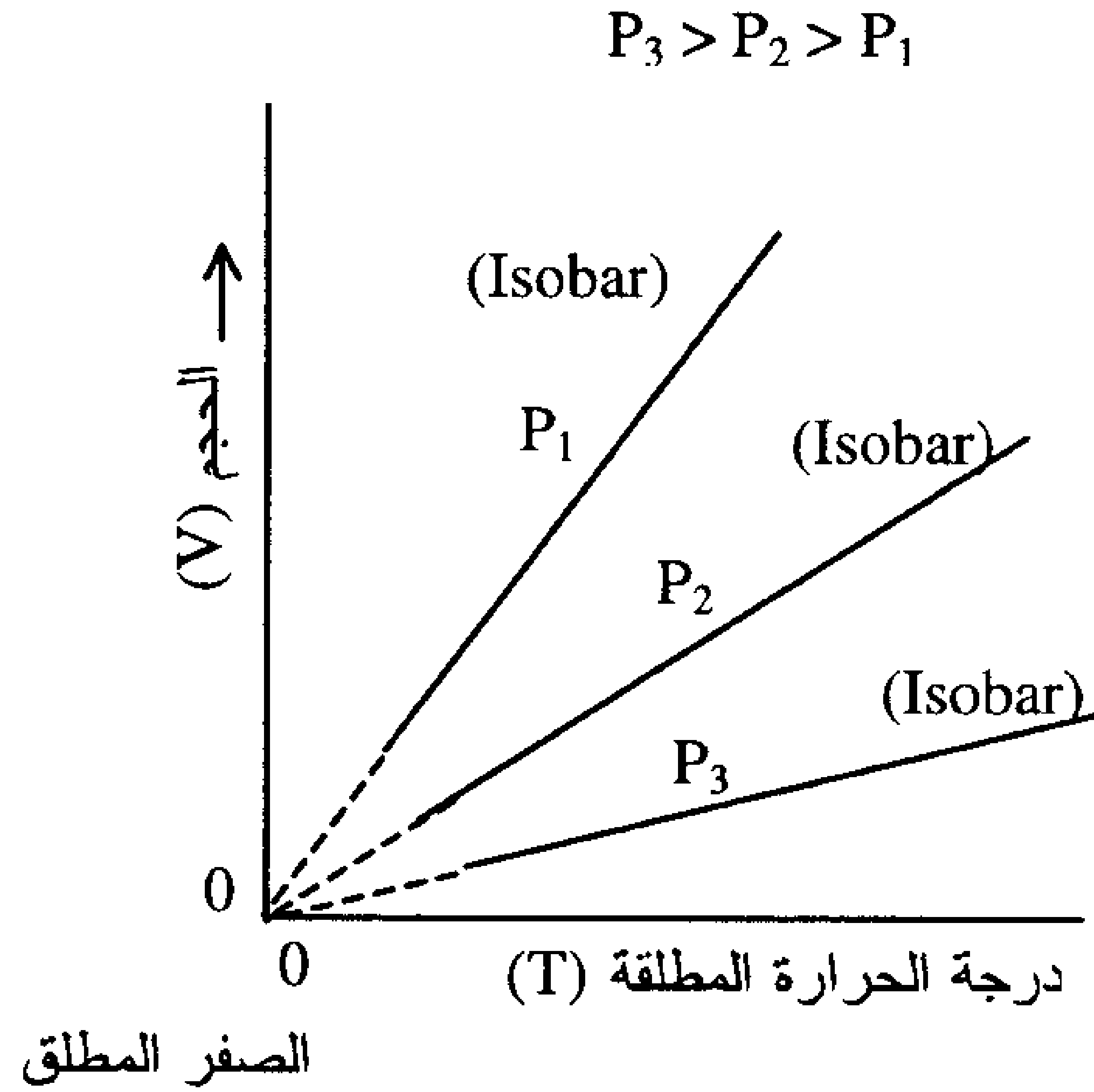
$$\boxed{\therefore \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}}$$

والعلاقة بين درجة الحرارة المطلقة (T) على مقياس كلفن (K) (Kelvin) ودرجة الحرارة (t) بالمئوي (°C) على مقياس سلسيس (Celsius) هي كما عرفنا سابقاً كالآتي :

$$T\ (K) = t\ (°C) + 273.15$$

وتشير درجة الحرارة -273.15° مئوية إلى الصفر المطلق (Absolute Zero) ويجب أن نتذكر أن التغير في مقياس سالسيس لدرجة مئوية واحدة يعادل تماماً التغير في مقياس كلفن لدرجة مطلقة واحدة ويتبع ذلك أن درجة التجمد للماء مثلاً والتي هي أعلى بمقداره 273.15 درجة فوق الصفر المطلق تكون قيمتها فعلاً 273.15 مطلقة على مقياس كلفن .

وبرسم العلاقة بين حجم الغاز (V) ودرجة حرارته المطلقة (T) نحصل على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل كما هو موضح بالشكل رقم (3-9)



شكل (3-9) متساويات الضغط لشارل

ونظراً لأن جميع النقاط المرسومة على هذا الخط قد حصل عليها عند ضغط ثابت فإنه يطلق على مثل هذا الخط "متساوي الضغط" لشارل (Isobar) وفي الواقع يمكننا الحصول على عدة متساويات للضغط للغاز الواحد تبعاً لكمية الغاز المستخدمة ولقيمة الضغط الثابت في التجربة . ونلاحظ أن جميع الخطوط تكون منقطة عند درجات الحرارة المنخفضة بالقرب من الصفر المطلق وتتقابل كلها عند نقطة الأصل أي عند (V) يساوي صفراً حينما تكون قيمة (T) تساوي صفراً والسبب في تنقيط الخط المستقيم عند درجات الحرارة المنخفضة هو أن كل الغازات تتحول إلى الحالة السائلة أو الصلبة بالقرب من الصفر المطلق وحينئذ يصعب الحصول على أية نتائج معملية في هذا المدى المنخفض لدرجة الحرارة . وإذن فإن الخط المنقط سوف يمثل سلوك الغاز لو استمر على هيئة غاز ولو لم يتحول إلى الحالة السائلة أو الصلبة – وحيث إن جميع الخطوط تتقابل في نقطة الأصل أي عند (T = 0) أو الصفر المطلق فإنه يمكن تعريف الصفر المطلق بأنه

تلك الدرجة التي ينعدم عندها حجم الغاز أي يساوي صفراً لو برد الغاز تدريجياً عند ضغط ثابت . وقد يكون هذا الاستنتاج غير مستساغ من الناحية العملية إذ كيف يختفي حجم الغاز نهائياً وأين تذهب كتلته ، إلا أن نقطة الأصل على الرسم تمثل درجة الحرارة المصاحبة لحجمه وقدره صفر وهي المعروفة بالصفر المطلق (Absolute Zero)

3- قانون جاي لوساك — Gay Lussac's Law

قانون الضغط — Law of Pressure

وفي هذا القانون نثبت كمية الغاز ويثبت الحجم ويكون المتغيران هما الضغط ودرجة الحرارة ، ولقد وجد أنه " **عند حجم ثابت فإن ضغط كمية معينة من الغاز يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة** " وإذا رمزنا للضغط بالرمز (P) ودرجة الحرارة المطلقة بالرمز (T) نجد أن

عند ثبوت الحجم $$P \alpha T$$

" " " $$P = k_V T \quad \ldots \quad (3)$$

حيث k_V مقدار ثابت وتعتمد قيمته على كمية الغاز وعلى قيمة الحجم المثبت كما عرفنا . أو

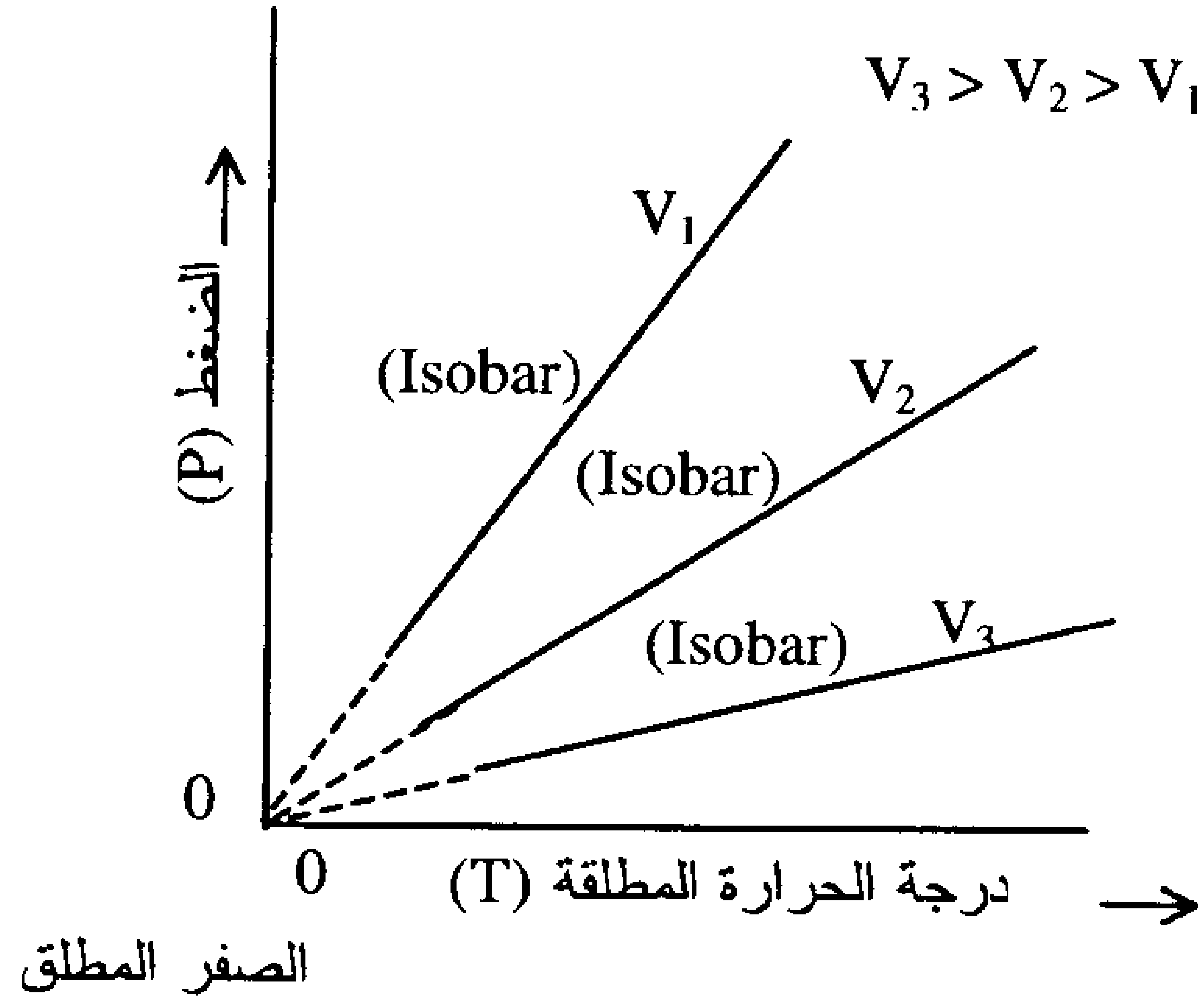
$$\boxed{\frac{P}{T} = k_V}$$

إذا تغير درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 والضغط من P_1 إلى P_2 عند ثبوت الحجم فإن المعادلة تصبح

$$\boxed{\therefore \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}}$$

وبرسم العلاقة بين ضغط الغاز (P) ودرجة حرارته المطلقة (T) فإننا نحصل على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل كما هو موضح بالشكل رقم (4-9) ويطلق على مثل هذا الخط "متساوي الحجم " لجاي لوساك (Iso Chore) نظراً لأن جميع النقاط التي تقع عليه تمثل حجماً ثابتاً . وفي الواقع يمكن الحصول على عدة

متساويات للحجم لجاي لوساك حسب كمية الغاز وقيمة الحجم الثابت الـذي نعمل عنده وتكون جميع الخطوط المستقيمة منقطة عند درجات الحرارة المنخفضة مثل ما حدث في شكل رقم (4-9) وتمر جميعها بنقطة الأصل . ويدل الخط المنقط على سلوك الغاز المتوقع لو أنه استمر على هيئة غاز ولو لم يتحول إلى الحالة السائلة



شكل (4-9) متساويات الحجم لجاي لوساك

أو الصلبة عند درجات الحرارة المنخفضة والتي يصعب الحصول عندها على نقاط معملية . ويمكن تعريف الصفر المطلق (Absolute Zero) بنفس الطريقة السابقة أي أنه يمثل درجة الحرارة التي عندها يصبح ضغط الغاز = صفراً حينما يبرد تدريجياً عند حجم ثابت ، وهو استنتاج غير مستساغ أيضاً من الناحية العلمية إذ أن الغاز مادة لها كتلة معينة ولابد وأن يكون لها ضغط معيناً تحت كل الظروف.

4- قانون أفوجادرو Avogadro's Law

وفي هذا القانون سوف نثبت درجة الحـــرارة والضغـــط ويكـــون المتغـــيران الوحيدان هما الحجم وعدد الجزيئات ولقد وجد أفوجادرو أنه عنـــد ثبـــوت درجـــة الحرارة والضغط فإن أي إناء له حجم معين يحتوي دائماً على نفـــس العـــدد مـــن جزيئات الغاز بصرف النظر عن نوع الغاز وعبر عن هذه الحقيقة كالآتي :

" الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة تحت نفـــس الضغـــط ونفـــس درجـــة الحرارة تحتوي على نفس العدد من الجزيئات " .

وإذا رمزنا لحجم الغاز كالمعتاد بالرمز (V) وإلى عدد مولاته (n° of moles) بالرمز (n) فيكون عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة

$$V \propto n$$

أو

$$\frac{V}{n} = \text{مقدار ثابت}$$

وإذا اعتبـــرنا الظـــروف القياسية المعروفة باسم معدل الضغط ودرجة الحرارة م . ض . د (S.T.P) أو (N.T.P) ، ونقصد بهذه الظروف القياســـية (standard Temperature & Pressure) درجة الصفر المئوي وضغط جوي قدره 1.0 جـــو ، فإن قيمة الثابت في المعادلة السابقة $\left(\frac{V}{n}\right)$ تساوي 22.414 لتر/مول =0.022414 م^3/مول على نظام SI ويعرف حجم 1مول من أي غاز تحت الظـــروف القياســـية بإســـم "الحجـــم الجزيئـــي للغـــاز" (molar volume) أو حجـــم أفوجـــــادرو (Avogadro's volume) ومن السهل الحصول على الحجم الجزيئي للغاز تحـــت أية ظروف وذلك بقسمة حجمه باللتر على عدد المولات الموجودة منه فـــي هـــذا الحجم .

ولقد وجد أفوجادرو أن الحجم الجزيئي لأي غاز أو بخار يحتوي على عدد ثابت من الجزئيات وهو 6.02×10^{23} جزئي لكل مول ويعرف هذا العدد باسم عدد أفوجادرو (Avogadro's Number) ويساوي أيضاً عدد الذرات لكل 1.0جم ذرة للعنصر . إذن فالوزن الجزيئي لغاز الأكسجين(32جرام) هو وزن 6.02×10^{23} جزيئاً من جزئيات الأكسجين ، والوزن الذري له(16جراماً) تمثل وزن 6.02×10^{23} ذرة من ذرات هذا الغاز .

وتبعاً لقانون أفوجادرو ، إذا كان لدينا إناءان (أ) ، (ب) يحتويان على غازين مختلفين عند نفس الحجم ونفس درجة الحرارة ، وكان الضغط في الإناء الأول أكبر من ضغط الغاز في الإناء الثاني فهذا يعني أن عدد جزئيات الغاز الموجودة في الإناء الأول لابد وأن تكون أكثر من عدد الجزئيات الموجودة في الإناء الثاني لأن الضغط يتناسب طردياً مع عدد جزئيات الغاز . وكلما زاد عدد الجزئيات زاد الضغط وبالمثل إذا اعتبرنا إناءين آخرين (س)،(ص) حجم كل منها (V) يساوي الآخر ويحتويان على غازين مختلفين عند نفس الضغط (P) وكانت درجة حرارة إحداهما أعلى من الآخر فماذا يعني ذلك ؟ إنه يعني أن عدد الجزئيات في الإناءين غير متساو ولابد وأن يحتوي الإناء الساخن على أقل من الجزئيات عن الإناء البارد ، ومن ثم يكون وزن الغاز في الإناء الساخن أقل من وزن الغاز في الإناء البارد . وتعتمد قوة الدفع (أو قوة الدفع إلى أعلى) للبالونات التي تعمل بالغاز الساخن عند حجم ثابت وضغط ثابت على فكرة الاختلاف بين وزني حجمين متساوين من الغاز مقاسان عند نفس الضغط ، عند درجتين مختلفتين من الحرارة ، وتكون :

قوة الدفع =الفرق بين وزني الهواء الساخن الأقل كثافة الذي يملأ به البالون ووزن حجم مماثل من الهواء البارد الأكثر كثافة والمزاغ بواسطة هذا البالون .

5- المعادلة العامة للغازات - القانون العام للغازات

The Ideal Gas Equation – The General Gas Law

من قانون بويل عرفنا أن عند ثبوت درجة الحرارة

$$V \ \alpha \ \frac{1}{P} \quad \text{.......... ....}(1)$$

ومن قانون شارل عرفنا أن عند ثبوت الضغط

$$V \ \alpha \ T \quad \text{.......... ....}(2)$$

وبجمع المعادلتين (1) ، (2) في معادلة واحدة نحصل على

$$V \propto \frac{T}{P}$$

أو

$$PV \propto T$$

$$PV = kT$$

$$\frac{PV}{T} = k \quad \text{.......... ....}(3)$$

حيث (k) مقدار ثابت وتعتمد قيمته على كمية الغاز المستخدمة أو على عدد مولاته (n) وعلى طبيعة الغاز كما ذكرنا سابقاً . وحيث إن الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة تحت نفس الضغط وعند نفس درجة الحرارة تحتوي على نفس العدد من الجزيئات (قانون أفوجادرو) وباعتبار أن كمية الغاز المستخدمة هي دائماً 1.0 مول فإنه يتضح أن قيمة الثابت(k) سوف لا تعتمد على طبيعة أو كمية الغاز وتصبح ثابتاً عاماً (universal constant) تعرف باسم (R) وهو الثابت العام للغازات (molar gas constant or universal gas constant) وتصبح المعادلة (3) على الوجه الآتي :

$$\frac{PV}{T} = R$$

$$PV = RT \quad \text{.......... ....}(4)$$

حيث (V) هي الحجم الذي يشغله 1.0 مول من الغاز أو الحجم الجزيئي molar volume عند ضغط قدره (P) ودرجة حرارة مطلقة قدرها (T) . وعند نفس الضغط ودرجة الحرارة يكون حجم عدد (n) من مولات الغاز (υ) مساوياً (n) مرة قدر الحجم الجزيئي أي أن $\upsilon = nV$
وبذا تكتب المعادلة السابقة على الوجه الآتي :

لعدد (n) مول من الغاز $P\upsilon = nRT$ ....(5)

وتعرف أي من المعادلتين (4) و (5) بالمعادلة العامة للغازات أو القانون العام للغازات – ويتضح من هذه المعادلة أنها تتعامل مع أربعة متغيرات في آن واحد وهي الضغط والحجم ودرجة الحرارة وعدد الجزيئات . والغازات التي تتبع هذه المعادلة تعرف باسم الغازات المثالية (Ideal or Perfect Gases) أما الغازات التي لا تتبع هذه المعادلة أو تنحرف عنها فتعرف باسم الغازات الحقيقية أو غير المثالية (Real or Non-Ideal Gases) وسنتكلم باختصار عن هذه الغازات الأخيرة بعد الانتهاء من دراسة سلوك الغازات المثالية .

وبتطبيق المعادلة العامة للغازات على نفس العينة من الغاز (نفس كمية الغاز أو نفس عدد مولاته N) تحت ظرفين مختلفين من الضغط والحجم ودرجة الحرارة فإنه يمكن كتابتها في الصورة الآتية :

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

بحيث إذا عرفنا خمسة من هذه المتغيرات فإنه يمكن بسهولة حساب المتغير السادس والأخير .

قيمة الثابت العام للغازات Values of Gas Constant (R)

لاستخدام المعادلة العامة للغازات (5) في حل مسائل الغازات المثالية لابد من معرفة قيمة الثابت العام (R). وقبل الدخول في التفاصيل نحب أن نؤكد أن (R) لابد وأن يكون لها وحدات الطاقة (Energy) لكل درجة مول ويتضح ذلك مما يلي:

من المعادلة (5) نجد أن

$$R = \frac{PV}{nT}$$

أي أن (R) لابد وأن تأخذ وحداتها من الوحدات التي نعبر بها عن الضغط (P) والحجم (V) ودرجة الحرارة المطلقة (T) وعدد المولات (n) .

∴ وحدات(R) = $\frac{\text{وحدات الضغط} \times \text{الحجم}}{\text{عدد المولات} \times \text{درجة الحرارة المطلقة}}$

وحيث أن وحدات الضغط هي $\frac{\text{القوة}}{\text{المساحة}} = \frac{\text{القوة}}{(\text{طول})^2}$

ووحدات الحجم هي $(\text{طول})^3$

∴ وحدات (R) = $\frac{\text{القوة} \times (\text{طول})^3}{(\text{طول})^2 \times \text{مول} \times \text{درجة الحرارة المطلقة}}$

$$= \frac{\text{القوة} \times \text{الطول}}{\text{مول درجة}} = \frac{\text{الطاقة}}{\text{مول درجة}}$$

أي $\text{Energy .degree}^{-1}\ \text{.mol}^{-1}$

ويجب أن يعرف الطالب من الآن أنه في جميع استخدامات الكيمياء الفيزيائية يكون لحاصل ضرب الضغط × الحجم (PV) دائما وحدات الطاقة وتكون درجة الحرارة المستخدمة في تعيين قيمة (R) هي طبعا الدرجة المطلقة ، أما وحدات الطاقة فيمكن أن تكون (1) اللتر-جو (2) الأرج (3) الجول (4) الكالوري وغيرها.

1- قيمة (R) باللتر جو Litre – atmosphere

بإعتبار حجم 1.0مول من غاز مثالي عند الظروف القياسية (م.ض.د) يكون الحجم =22.414 لتراً والضغط =1.0جو ودرجة الحرارة المطلقة =273.15 .

وحيث أن
$$R = \frac{PV}{Tn}$$
$$= \frac{(22.414L)(1atm)}{(273.15K)(1mol)}$$
$$= 0.082057 \text{ Liter - atm} . K^{-1}.mol^{-1}$$

وباختصار هذا الرقم إلى رقمين معنويين فقط (2 Significant figures) سنكتفي بالتعويض عن قيمة (R) بالرقم $0.082\ L .atm . K^{-1} .mol^{-1}$.

2- قيمة (R) بالأرج Erg

في هذه الحالة يجب التعويض عن الضغط بوحدات سم . جم .ثانية (cgs) أي بالداين /سم^2 $\left(1\,atm = 1.0132\times10^6\ \frac{dyne}{Cm^2}\right)$ ولقد سبق اشتقاق هذه القيمة عند الكلام على الضغط الجوي . ويعبر عن الحجم بالسم^3 بدلاً من اللتر ، وتكون (R)

$$R = \frac{(22414\,Cm^3)\,(1.0132\times10^6 dyne)}{(273.15K)\,(1mol)\,(Cm^2)}$$
$$= 8.314\times10^7 (dyne .Cm) .K^{-1} . mol^{-1}$$
$$= 8.314\times10^7 Erg .K^{-1} . mol^{-1}$$

3- قيمة (R) بالجول Joule

حيث إن الجول = 10^7 أرج فيتضح أن $Joule = 10^7\ Erg$
$$R = 8.314\ Joule . K^{-1} .mol^{-1}$$
أو يمكن باتباع النظام العالمي للوحدات (SI System) الحصول على قيمة (R) بالجول على الوجه الآتي .

نعوض عن قيمة الضغط الجوي بالباسكال $(1\,atm = 1.01325\times10^5\,Pa)$

وعن الحجم الجزيئي بالمتر المكعب $(V = 22.414\times10^{-3}\,m^3)$

وعن درجة الحرارة بالدرجة المطلقة $(T = 273.15\ K)$ كالمعتاد فنحصل على

$$R = \frac{(22.414\times10^{-3}\,m^3)\,(1.01325\times10^5\,Pa)}{(273.15K)\,(1\,mol)}$$
$$= 8.314(m^3.Pa).K^{-1}.mol^{-1}$$

وحيث إن : $Pa = \frac{N}{m^2}$ فإنه يتضح أن

$$m^3\ .\ Pa\ =\ m^3\ \times\frac{N}{m^2} = N.m = Joule$$
$$\therefore R = 8.314\ \ Joule\ K^{-1}\ .\ mol^{-1}$$

4- قيمة (R) بالكالوري Calorie

حيث إن $1\ Calorie = 4.184\ Joule$

$$\therefore R = \frac{8.314\ Joule\ .K^{-1}\ .\ mol^{-1}}{4.184\ \ Joule\ \ .Cal^{-1}} = 1.987\quad Cal\ .\ K^{-1}\ .mol^{-1}$$
$$\cong\ \ 2.00\quad Cal\ .K^{-1}\ .\ mol^{-1}$$

ويتضح أن (R) لها قيم متعددة حسب طبيعة الوحدات المستخدمة في التعبير عنها بما يلائم التطبيقات المختلفة . ففي مسائل تمدد الغازات حيث يعبر عن الضغط بالجو وعن الحجم باللتر يجب استخدام قيمة (R) بوحدات اللتر جو ، وفي عمليات حساب الشغل الميكانيكي أو الطاقة المبذولة نتيجة لتحرك مكبس إلى أعلى أو إلى أسفل تؤخذ قيمة (R) بالأرج مثلاً ، وفي عمليات حساب الطاقة في الخلايا الكهربائية حيث يعبر عن فرق الجهد بالفولت وعن كمية الكهرباء بالكولومب نأخذ قيمة (R) بالجول $(1\ Joule = Coulomb\ .\ Volt)$ وفي مسائل الكيمياء الحرارية والثرموديناميكا يعبر عن (R) بالكالوري وهكذا .

استخدام المعادلة العامة للغازات لتعيين كثافة الغازات وأوزانها الجزيئية

Gas Density & Molecular Weights Determination

من المعادلة العامة للغازات $PV = nRT$

ولتذكرة الطالب فإنه يمكن دائماً الحصول على عدد المولات (n) ، بقسم كتلة الغاز (m) بالجرامات على الوزن الجزيئي للغاز (M) جرام . مول$^{-1}$ ، أي أن

$$n = \frac{m(gm)}{M(gm.mol^{-1})}$$

$$= \frac{m}{M} mol$$

وبالتعويض في المعادلة العامة للغازات نحصل على المعادلة :

$$PV = m.\frac{RT}{M}$$

وبإعادة ترتيب هذه المعادلة يمكننا الوصول إلى الصورة الآتية :

$$P = \left(\frac{m}{V}\right)\frac{RT}{M}$$

وهذه الكمية الموجودة بين قوسين وهي ناتج قسمة وزن الغاز على حجمه معروفة لدينا ، وهي كثافة الغاز (d) ، وتصبح المعادلة كالأتي :.

$$P = d.\frac{RT}{M}$$

أو

$$d = \frac{PM}{RT} \quad ....(6)$$

ويتضح من هذه المعادلة الأخيرة أنه يمكن تعيين كثافة أي غاز من معرفة وزنه الجزيئي وضغطه ودرجة حرارته أو يمكن الحصول على الوزن الجزيئي للغاز من معرفة كثافته تحت ظروف معينة ، وبفرض أن الغاز يسلك سلوكا مثاليا أي يتبع المعادلة العامة للغازات .

6- قانون دالتون للضغوط الجزئية Dalton's Law of Partial Pressures

ويختص هذا القانون بمخاليط الغازات المثالية ، وينص علـــى : " **لخليـــط مـــن غازات عند درجة حرارة معينة يكون الضغط الكلي للخليـــط مســاوياً لمجمـــوع الضغوط الجزئية للمكونات**" ، ويعرّف الضغط الجزئي للغاز بأنه ذلك الضغط الذي تعمله جزئيات الغاز فيما لو شغل الوعاء لوحده عند درجة الحرارة ذاتها " أي أنــه إذا كان لدينا خليط من 3 غازات (1)، (2) ،(3) فإن :

$$P_{tot} = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots$$

وترمز P_{tot} إلى الضغط الكلي للخليط ، P_1 الضغط الجزئي للغاز رقــم 1 ، P_2 الضغط الجزئي للغاز رقم 2 ، P_3 الضغط الجزئي للغاز 3 وهكذا .

ولفهم هذا القانون نفرض أن لدينا عدد n_1 مول من الغاز (1) ، عدد n_2 مـــول من الغاز (2) وعدد n_3 مول من الغاز رقم (3) ولدينا هذه الغرفة التي ندرس فيـــها حجمها V متراً مكعباً . ولنفرض أننا أفرغنا هذه الغرفة أولاً مـــن الـــهواء الـــذي بداخلها أي يصبح الضغط فيها صفراً . ثم سمحنا لعدد n_1 مول من جزئيات الغـــاز الأول فقط بالدخول – ماذا تكون النتيجة ؟ فإن هذه الجزئيات سوف تتحـــرك فـــي جميع الاتجاهات حركة لا نظامية كما نعرف إلى الأمام وإلى الخلف وإلى اليميـــن وإلى اليسار وإلى أعلى وإلى أسفل وسوف تصطدم بجدران هذه الغرفـــة وتحـــدث عليها ضغطاً قدره (P_1) يعرف باسم الضغط الجزئـــي للغـــاز (1) .والآن نفـــرغ الغرفة مرة ثانية ونسمح لعدد (n_2) من جزئيات الغاز (2) فقط بالدخول إلى الغرفـة ، فإنه سوف تتحرك بنفس الطريقة السابقة وتحدث داخل الغرفة ضغطاً خاصاً بـــها قدره (P_2) يعرف باسم الضغط الجزئي للغاز رقم (2) ثم تفرغ الغرفة مـــرة ثالثـــة ونسمح لعدد (n_3) من جزئيات الغاز الثالث بالدخول ، فتحدث داخل الغرفة ضغطـــاً جزئياً خاصاً بها قدره (P_3) . ثم نفرغ للمرة الأخيرة ونسمح لعدد (n_1) من الغـــاز (1) + عدد (n_2) من الغاز رقم (2) + عدد (n_3) من الغاز رقم (3) بالدخول إلـــى الغرفة مرة واحدة ماذا يحدث فإن مخلوط هذه الغازات الثلاثة سوف يحدث ضغطـــاً كلياً قدره (P) فنجد أن :

الضغط الكلي للخليط (P) = مجموع الضغوط الجزئية للمكونات

أي أن :

$$P_{tot} = P_1 + P_2 + P_3$$

وبذا يكون الضغط الجزئي للغاز (الأول مثلا) هو ذلك الضغط الذي تعمله جزئيات هذا الغاز لو أنها وجدت في حجم المخلوط على حده عند نفس درجة الحرارة ... هكذا .

ويمكن تحقيق العلاقة السابقة أو إثبات قانون دالتون للضغوط الجزئية بتطبيق المعادلة العامة للغازات على كل من الغازات الثلاثة على حده وكذلك على الخليط على الوجه التالي :

(1) لعدد (n_1) مول من الغاز (1)

$$P_1V = n_1RT \quad \therefore\ n_1 = \frac{P_1V}{RT}$$

(2) لعدد (n_2) مول من الغاز (2)

$$P_2V = n_2RT \quad \therefore\ n_2 = \frac{P_2V}{RT}$$

(3) لعدد (n_3) مول من الغاز (3)

$$P_3V = n_3RT \quad \therefore\ n_3 = \frac{P_3V}{RT}$$

(4) لعدد (n_{total}) من الخليط

$$P_{tot}V = n_{total}RT \quad \therefore\ n_{total} = \frac{P_{tot}V}{RT}$$

(5) وحيث أن $n_{total} = n_1 + n_2 + n_3$

$\therefore$ بالتعويض من (1) ، (2) ، (3) ، (4) في المعادلة (5) نحصل على :

$$\frac{P_{tot}V}{RT} = \frac{P_1V}{RT} + \frac{P_2V}{RT} + \frac{P_3V}{RT}$$

وبأخذ $\left(\frac{V}{RT}\right)$ كعامل مشترك

$$P_{tot}\frac{V}{RT}=\left(P_1+P_2+P_3\right)\frac{V}{RT}$$

وهذا هو قانون دالتون للضغوط الجزئية

$$\therefore\ P_{tot}=P_1+P_2+P_3$$

والآن بعد أن فهمنا المقصود بالضغط الجزئي للغاز – نجيب على السؤال كم يكون اشتراك جزيئات الغاز الأول مثلا في الضغط الكلي للخليط ؟ أو ما هي علاقة الضغط الجزئي للغاز الأول (P_1) بالنسبة للضغط الكلي للخليط (P_{tot}) ؟ هل يشترك كل من الغازات الثلاثة بنسبة الثلث في الضغط الكلي ؟ والإجابة طبعا بالنفي لأن هذا لا يكون صحيحا إلا إذا تساوت عدد الجزيئات أي تكون $n_1 = n_2 = n_3$ ولكن نظرا لأن كلا منهما يختلف عن الآخر فسوف يكون اشتراك كل غاز في الضغط الكلي بنسبة عدد جزيئاته في الخليط وللوصول إلى العلاقة الكمية بين الضغط الجزئي لأي غاز والضغط الكلي نطبق المعادلات السابقة مرة ثانية :

من المعادلات (1) ، (2) ، (3)

$$P_1=\frac{n_1 RT}{V}\quad;\quad P_2=\frac{n_2 RT}{V}\quad;\quad P_3=\frac{n_3 RT}{V}$$

من المعادلة (4)

$$P_{tot}=\frac{n_{total} RT}{V}$$

وبقسمة (P_1) مثلا على (P_{tot}) نحصل على

$$\frac{P_1}{P_{tot}}=\frac{\frac{n_1 RT}{V}}{\frac{n_{total} RT}{V}}=\frac{n_1}{n_{total}}=\chi_1$$

أي أن النسبة بين الضغط الجزئي للغاز الأول مثلا (P_1) والضغط الكلي (P_{tot}) = النسبة بين عدد جزيئات المركب : عدد الجزيئات الكلية ويعرف هذا

الكسر باسم الكسر الجزيئي للغـــاز (1) (Mole fraction or Molar fraction) ويرمز له عادة بالرمز χ_1

$$\therefore \quad P_1 = P_{tot}\chi_1 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(6)$$

أي أنه يسهل حساب الضغط الجزئي للغاز من معرفة الضغط الكلـــي والكســر الجزيئي للغاز في الخليط .

وبالمثل يمكن الوصول إلى علاقات مماثلة بالنسبة للغاز رقم (2) أو رقـــم (3) وتكون :

$$\therefore \quad P_2 = P_{tot}\chi_2 \ldots\ldots\ldots \ \ldots\ldots\ldots\ldots(7)$$

حيث χ_2 = الكسر الجزيئي للغاز الثاني وتساوي $\dfrac{n_2}{n_1+n_2+n_3}$

$$\therefore \quad P_3 = P_{tot}\chi_3 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(8)$$

حيث χ_3 = الكسر الجزيئي للغاز الثاني وتساوي $\dfrac{n_3}{n_1+n_2+n_3}$

ومن الطريف معرفة أن مجموع الكسور الجزيئية في الخليــط لابــد وأن يســاوي واحدا صحيحا أي أن

$$\boxed{\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 = 1}$$

فإذا كان لدينا خليط من غازين وليكن الأكسجين والنتروجين في الـــهواء الجــوي وعرف أن نسبة الأكسجين إلى النيتروجين فيه 1 : 4 فمعنى ذلك

$$\chi_{O_2} = \frac{n_{o_2}}{n_{o_2} + n_{N2}} = \frac{1}{1+4} = \frac{1}{5}$$

$$\chi_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{o_2} + n_{N_2}} = \frac{4}{1+4} = \frac{4}{5}$$

وواضح جداً أن $\chi_{O_2} + \chi_{N_2} = 1$

طريقة الكسر الجزيئي هي إحدى تعبيرات التركيز الهامة في المحاليل الكيميائية .

فائدة أو استخدامات قانون دالتون للضغوط الجزئية

لقانون دالتون للضغوط الجزئية فوائد كثيرة في الكيمياء الفيزيائية ومن أهمها استخدامه في تعيين حجوم وضغوط الغازات المجموعة فوق سطح السوائل مثل الماء . ولتقريب ذلك إلى الذهن يحضر غاز الأكسجين أو النيتروجين في المعمل ويجمع في مخابير فوق سطح الماء بالإزاحة السفلية له . وحينئذ يكون الغاز المجموع هو خليط من الأكسجين مثلاً وبخار الماء ويكون الضغط الذي يقاس عنده حجم الغاز هو الضغط الكلي للمخلوط وليس ضغط غاز الأكسجين فقط وللحصول على ضغط الأكسجين الجاف لابد وأن يطرح ضغط بخار الماء المشبع عند درجة حرارة التجربة ويوضح جدول رقم (1-9) الضغط البخاري للماء عند درجات حرارة مختلفة :

جدول رقم (1-9)

الضغط البخاري للماء عند درجات حرارة مختلفة

Temperature (°C)	Vapor Pressure (torr)	Temperature (°C)	Vapor Pressure (torr)
0	4.6	28	28.3
5	6.5	29	30.0
10	9.2	30	31.8
15	12.8	35	42.2
16	13.6	40	55.3
17	14.5	45	71.9
18	15.5	50	92.5
19	16.5	60	149.4
20	17.5	70	233.7
21	18.6	80	355.1
22	19.8	90	525.8
23	21.1	100	760.0
24	22.4	110	1074.6
25	23.8	150	3570.5
26	25.2	200	11659.2
27	26.7	300	64432.8

مثال :

جمعت $200cm^3$ من غاز فوق سطح الماء عند درجة $25C^{\circ}$ فأصبح الغاز مشبعاً ببخار الماء وكان الضغط الكلي للخليط = 750مم زئبق . فإذا علم أن الضغط البخاري للماء عند $25C^{\circ}$ =24 مم زئبق احسب حجم الغاز الجاف عند ضغط قدره 760 مم زئبق وكذلك احسب عدد جزئيات الغاز ، بفرض أن الغاز وبخار الماء يسلكان سلوكاً مثالياً .

الحل :

يتضح أن لدينا خليطاً من الغاز + بخار الماء المشبع والضغط الكلي لهما =750مم

∴ حسب قانون دالتون للضغوط الجزئية يكون

ضغط الغاز الجاف = الضغط الكلي – ضغط بخار الماء

= 750 – 24 = 726 مم زئبق

وهذا هو ضغط الغاز الجاف الذي يشغل حجماً قدره $200cm^3$.

ثم نطبق قانون بويل لمعرفة حجم الغاز الجاف عند ضغط 760مم زئبق

$$P_1 \; V_1 \; = P_2 \; V_2$$

حيث إن درجة الحرارة لم تتغير

$$200 \times 726 = V_2 \times 760$$

$$\therefore V_2 = \frac{200 \times 726}{760} = 191 \, cm^3$$

لحساب عدد الجزئيات تطبق المعادلة العامة للغازات

$$P \, V = n \; R \; T$$

$$\left(\frac{726}{760} .atm\right)\left(\frac{200}{1000} L\right) = n(0.082 \text{ L . atm .k}^{-1}.\text{mol}^{-1}) \; (273.15 + 25k)$$

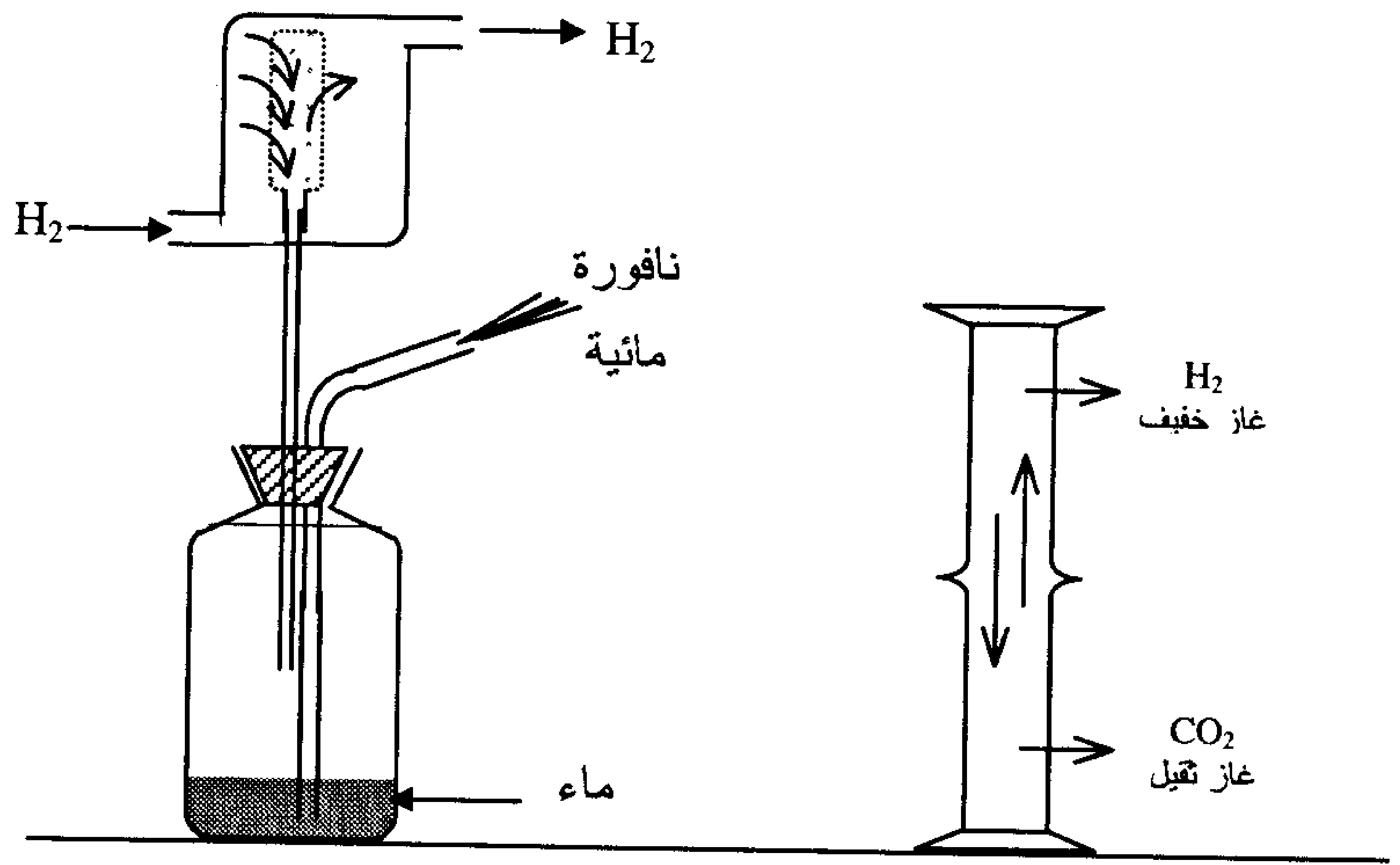
$$\therefore n = \frac{\left(\frac{726}{760} \cancel{atm}\right)\left(\frac{200}{1000} \cancel{L}\right)}{(0.082 \cancel{L} . \cancel{atm} . \cancel{k}^{-1} .mol^{-1}) \; (298.15 \cancel{k})}$$

$$= 7.8 \times 10^{-3} \; mol$$

7- قانون جراهام لانتشار الغازات Graham's Law of Diffusion

الانتشار (Diffusion) ظاهرة شائعة ومعروفة ونقصد بها عملية انتقال الكتلة (Mass Transfer) أو انتقال جزيئات المادة من وسط ذي تركيز عال إلى وسط ذي تركيز منخفض وتستمر العملية بانتظام حتى يختفي فرق التركيز بين الوسطين . والانتشار موجود في المواد الصلبة وفي المحاليل ولكنه أكثر شيوعا في الغازات . ضع نقطة من حبر فوق سطح ماء موضوع في كأس وبدون أن تحرك الماء راقب ماذا يحدث لنقطة الحبر ؟ هل تبقى مقيدة الحركة محدودة في مكانها ؟ بالطبع لا فإن مادة الحبر سوف تنتشر في جميع الاتجاهات وتستمر عملية الانتشار حتى يتلون ماء الكأس بأكمله بلون مادة الحبر . ضع قطعة من السكر بعناية في قاع كأس يحتوي على قليل من الماء ولا تقلب المحلول – ماذا يحدث ؟ هل يذوب السكر ويبقى في مكانه في قاع الإناء ؟ لا طبعا بل أن جزيئات السكر سوف تنتشر من أسفل إلى أعلى وفي كل الجهات من منطقة التركيز العالي إلى منطقة التركيز المنخفض وسوف نشعر بعد ذلك بمذاق السكر على السطح بعد فترة وجيزة – هل الانتشار قاصر على المحاليل ؟ والإجابة بالنفي إذ أن الانتشار أكثر ما يكون في الغازات وهذا ليس مستغربا ، فجزيئات الغاز حرة الحركة ، ضعيفة التجاذب فيما بينها ويمكنها أن تنتقل من مكان إلى آخر بدون قيود أو حدود ، وكل من يمكنه تمييز الروائح الذكية الصادرة من الورود والأزهار أو من عطر اصطناعي على بعد مسافات ليست صغيرة أو يمكنه تحديد مكان معمل الكيمياء العامة في الكلية من على بعد كاف وذلك من الرائحة الكريهة المميزة لغاز كبريتيد الهيدروجين الصادرة منه . وهناك تجارب معملية بسيطة تثبت انتشار الغازات من أعلى إلى أسفل أو من أسفل إلى أعلى بصرف النظر عن الجاذبية الأرضية وتثبت أيضا أن الغاز الخفيف ينتشر أسرع من الغاز الثقيل . تصور مثلا أننا قلبنا مخبارا مملوءا بغاز خفيف مثل الهيدروجين على مخبار مملوء بغاز ثقيل مثل ثاني أكسيد الكربون أي تكون الفوهة على الفوهة كما في الشكل (5-9) وانتظرنا لمدة نصف ساعة على الأكثر لنرقب النتيجة . هل يبقى كل من الغازين في مكانه ؟ لا بل

تنتقل جزيئات الهيدروجين الخفيفة من أعلى إلى أسفل وتنتشر في المخبار السفلي ، وتنتشر جزيئات ثاني أكسيد الكربون (الغاز الثقيل) إلى أعلى رغم الجاذبية الأرضية وتستمر عملية الانتشار تلقائياً حتى يمتلئ المخبران في النهاية بخليط متجانس من الغازين . وليس من العسير على الطالب أن يكشف عن وجود كل من الغازين في المخبارين بتقريب شظية متوهجة التي تحدث فرقعة مع الهيدروجين أو بالرج الشديد مع محلول ماء الجير الذي يتعكر بفعل ثاني أكسيد الكربون .



إثبات انتشار الغازات– الغاز الخفيف ينتشر أسرع من الغاز الثقيل
شكل (6-9)

إثبات انتشار الغازات
شكل (5-9)

وفي التجربة الثانية لإثبات الانتشار ركب الجهاز البسيط الموضح بالشكل (6-9) ويتركب أساساً من أنبوبة مسامية (Porous tube) يمتد طرفها داخل زجاجة تحتوي على قليل من الماء ومغطاة بسداد مطاطي محكم ينفذ منه أيضاً أنبوبة جانبية رفيعة يكون إحدى طرفيها مغموساً في الماء داخل الزجاجة وطرفها الآخر الموجود خارج الجهاز مسحوب على هيئة قطارة ويراعى أن يكون طرف الأنبوبة المسامية فوق سطح الماء . وتحاط هذه الأنبوبة المسامية بغلاف خارجي يمر فيه تيار من الهيدروجين (غاز خفيف) أو من ثاني أكسيد الكربون (غاز أثقل

من الهواء) وتقارن النتيجة في الحالتين فنلاحظ أنه في حالة إمرار غاز الهيدروجين حول الأنبوبة المسامية تصاعد الماء في الأنبوبة الجانبية الضيقة ويندفع إلى الخارج من فتحتها الضيقة على هيئة رذاذ مستمر . بينما في حالة استخدام غاز ثاني أكسيد الكربون نشاهد دخول تيار من الهواء من الخارج إلى داخل الزجاجة خلال الأنبوبة الجانبية الضيقة ويظهر في صورة فقاعات متتابعة تشاهد خلال الماء وهذه التجربة تثبت أن سرعة انتشار غاز الهيدروجين إلى داخل الزجاجة خلال الأنبوبة المسامية أكثر من سرعة انتشار الهواء من الداخل إلى الخارج فيزداد الضغط داخل الزجاجة عن الضغط الجوي ويشاهد خروج الماء من الزجاجة خلال الأنبوبة الضيقة . ونظراً لأن سرعة انتشار جزيئات غاز ثاني أكسيد الكربون إلى الداخل أقل من سرعة انتشار جزيئات الهواء إلى الخارج فتكون النتيجة أن يقل الضغط داخل الزجاجة ويشاهد دخول الفقاعات الهوائية المتتابعة .

وفي هذا المجال يجب التفرقة بين مصطلحين هما الانتشار (Diffusion) والانبثاق (Effusion) أما الانتشار فقد عرفناه وهو الانتقال الجماعي لجزيئات المادة من مكان إلى آخر يعني أن العملية تحدث على نطاق واسع – Macro) (Scale أما الانبثاق فهو عملية انتقال جزيئات الغاز واحد تلو الآخر خلال الأنبوبة المسامية أو خلال فتحة ضيقة جداً أي أنه يحدث على نطاق جزيئي – Micro) (Scale ومن حسن الحظ أن عمليتي الانتشار والانبثاق تتبعان نفس القوانين وأهمها قانون جراهام لانتشار الغازات Gmaham's Law of Diffusion – Effusion

ولقد أجرى جراهام دراسات عديدة على عملية انتشار الغازات وتوصل إلى القانون الآتي :" **يتناسب معدل انتشار (أو انبثاق) الغازات تتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافتها** "

أي أنه تحت ظروف معينة (ظروف مقارنة – نفس درجة الحرارة ونفس فرق الضغط) إذا كانت (r_1) ترمز إلى معدل انتشار الغاز الذي كثافته (d_1)، (r_2) ترمز

إلى معدل انتشار الغاز الذي كثافته (d_2) تبعاً لهذا القانون يكون تحت نفس الظروف

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

وبضرب الكثافة (d) وزن اللتر من الغاز × 11.2 وبفرض أننا نعمل تحت م.ض.د فيكون وزن 11.2 لتراً من الغاز عند هذه الظروف هي الكثافة البخارية للغاز .

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{11.2 \times d_2}{11.2 \times d_1}} = \sqrt{\frac{vap.d_2}{vap.d_1}}$$

أي أن معدل انتشار الغازات يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي للكثافة البخارية .

وحيث إن الوزن الجزئي = 2 × الكثافة البخارية

فإنه بضرب كل من البسط والمقام ×2 نحصل على

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

وتشير M_1 ، M_2 إلى الأوزان الجزيئية للغازين 1،2 على الترتيب . ومن هذه المعادلة يتضح أن معدل انتشار الغاز الخفيف مثل الهيدروجين يكون أكبر من معدل انتشار الغاز الثقيل مثل الأكسجين .

كم مرة يكون معدل انتشار الهيدروجين أكبر من معدل انتشار الأكسجين تحت نفس الظروف ؟

$$\frac{r_{H2}}{r_{O2}} = \sqrt{\frac{M_{O2}}{M_{H2}}} \qquad \frac{r_{H2}}{r_{O2}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = \sqrt{16} = 4$$

أي أن سرعة انتشار غاز الهيدروجين تعادل 4 مرات سرعة انتشار غاز الأكسجين تحت نفس الظروف .

أما بالنسبة لزمن الانتشار t_1 أو t_2 اللازم لقطع مسافة محددة بواسطة الغاز فإنه يتناسب عكسيا مع الانتشار أي أن زمن انتشار الغاز السريع يكون أقل من زمـــن انتشار الغاز البطيء ومن ثم يصبح قانون جراهام في الصورة الآتية :

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

فائدة قانون جراهام لانتشار الغازات أو استخداماته Uses and Applications

يستخدم قانون جراهام لانتشار الغازات في :

أ- تعيين كثافة الغازات ومن ثم أوزانها الجزئية

إذ تقارن معدل انتشار الغاز مجهول الكثافة بمعدل انتشار غـــاز معلــوم الكثافـــة والوزن الجزيئي وبالتطبيق المباشر للقانون نحصل على كثافة الغاز المجهول ومــن ثم تعرف وزنه الجزئي .

ب- فصل مخاليط الغازات Separation of Gas Mixtures

وأهم استخداماته هو في فصل مخاليط النظائر Isotopes فمن المعروف أن كثـــيرا من العناصر توجد في أكثر من نظير (النظائر ذرات للعنصر الواحد لها نفس العدد الذري ولكن عدد الكتلة لها يختلف نتيجة اختلاف عدد النيوترونات على النواة ولـذا فهي تتشابه كيميائيا ولكن تختلف عن بعضها البعض في الصفات الفيزيائية)

ويكون للهيدروجين ثلاثة نظائر هي :

1) الهيدروجين الخفيف المعروف بإسم بروتيوم (Protium)

عدده الذري = 1 عدد الكتلة =1 عدد النيترونات على النواة =صفر

2) الهيدروجين الثقيل المعروف بإسم ديوتريوم (Deuterium)

عدده الذري =1 عدد الكتلة =2 عدد النيترونات على النواة =1

3) الهيدروجين الأثقل المعروف بإسم تريتيوم (Tritium)

عدده الذري =1 عدد الكتلة =3 عدد النيترونات على النواة =2

ولليورانيوم مثلا عدة نظائر وأشهرها اليورانيوم الطبيعي الأكثر شيوعا والمعروف بإسم يورانيوم -238 $\left({}^{238}_{92}u\right)$ واليورانيوم القابل للانشطار (Fissionable). اليورانيوم -235 $\left({}^{235}_{92}u\right)$ وهذا الأخير موجود بنسبة ضئيلة جدا لاتتجاوز 0.7 % في اليورانيوم الطبيعي . وأثناء الحرب العالمية الثانية ، وتحت الضغط المتزايد لدول المحور الثلاث ألمانيا واليابان وإيطاليا والتهديد باكتساح العالم - توصلت أبحاث علماء دول الحلفاء (أمريكا وأوربا وغيرهم) من فصل اليورانيوم -235 المادة الفعالة في القنبلة الذرية من اليورانيوم الطبيعي -238 (والذي لم يعرف استخدامه في ذلك الوقت في تصنيع القنبلة) بكميات تكفي لصناعة أول قنبلتين ذريتين في التاريخ . وتمت عمليات الفصل بتحويل اليورانيوم إلى مركب سداسي فلوريد اليورانيوم UF_6 وهو غاز عند درجة حرارة الغرفة وتعريض هذا الغاز إلى عمليات الانبثاق المتتابع خلال حواجز مسامية تبعا لقانون جراهام لانتشار الغازات . وبإجراء عملية الانبثاق عدة آلاف المرات تم فصل اليورانيوم-235 من اليورانيوم الطبيعي -238 بنجاح . وبإلقاء القنبلتين الذرتين على مدينتي هيروشيما وناجازاكي باليابان في أغسطس 1945 كانت نهاية الحرب العالمية الثانية وانتصار دول الحلفاء على دول المحور ، ولكنها كانت نهاية مأساوية ودامية بالنسبة للجنس البشري مازلنا نعاني منها حتى اليوم .

8- نظرية الحركة للغازات Kinetic Theory of Gases

أو نظرية الحركة الجزيئية للغازات (Kinetic Molecular Theory)

كان للتشابه الكبير بين الغازات ، إذ أنه وجد أن الغازات المثالية كلها تسلك سلوكا متماثلا وتطيع قوانين الغازات التجريبية المعروفة ، مثل قانون بويل وشارل وجاي لوساك والمعادلة العامة للغازات .

الفضل في التفكير في أنه توجد نظرية أصلية أشمل وأعمق من هذه القوانين التجريبية (Empirical) بل هي الأساس الحقيقي لسلوك الغازات ولقد اكتشفها ماكسويل وبولتزمان وكلاوزيوس (Maxwell , Boltzmann & clausius)

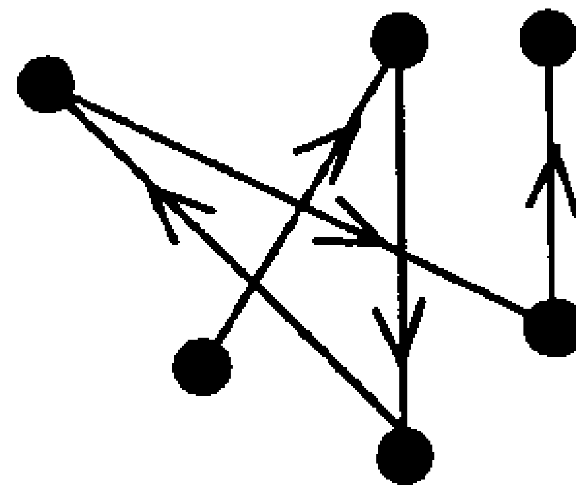
وغيرهم سنة 1850-1880 وسميت بعد ذلك بنظرية الحركة للغـــازات . وعندمـــا نتطرق إلى هذه النظرية بالدراسة فنجد أن لها جانبين – جانبـــاً كيفيـــاً أو نوعيـــاً (Qualitative) وجانباً كمياً (Quantitative) . أما الجانب الأول فـــهو المعـــروف بفروض النظرية إذ أن لكل نظرية فروضها التي تبين معالم حدودها وتعـــبر عـــن محتوياتها ، أما الجانب الآخر فهو اشتقاق معادلة رياضية كمية يتم علـــى أساســـها تفسير سلوك الغازات المثالية .

أولاً – فروض نظرية الحركة Assumptions or Postulates

ونلخص فروض هذه النظرية في النقاط الآتية :

1-تتكون جميع الغازات من دقائق صغيرة جداً ، كروية الشكل ، لاترى بـــالعين ولابالميكرسكوب تعرف باسم الجزئيات (Molecules) وتكون هذه الجزئيـــات دائماً بعيدة عن بعضها البعض قليلة التجاذب فيما بينها ويكون حجمها صغـــيراً جداً بالنسبة للحجم الكلي الذي يشغله الغاز .

2-هذه الجزئيات تكون دائماً في حركة مستمرة عند درجات الحرارة فوق الصفـــر المطلق وتتحرك في خطوط مستقيمة بحركة لا نظاميـــة (Random mation) إي في جميع الاتجاهات (أنظر الشكل7-9) .

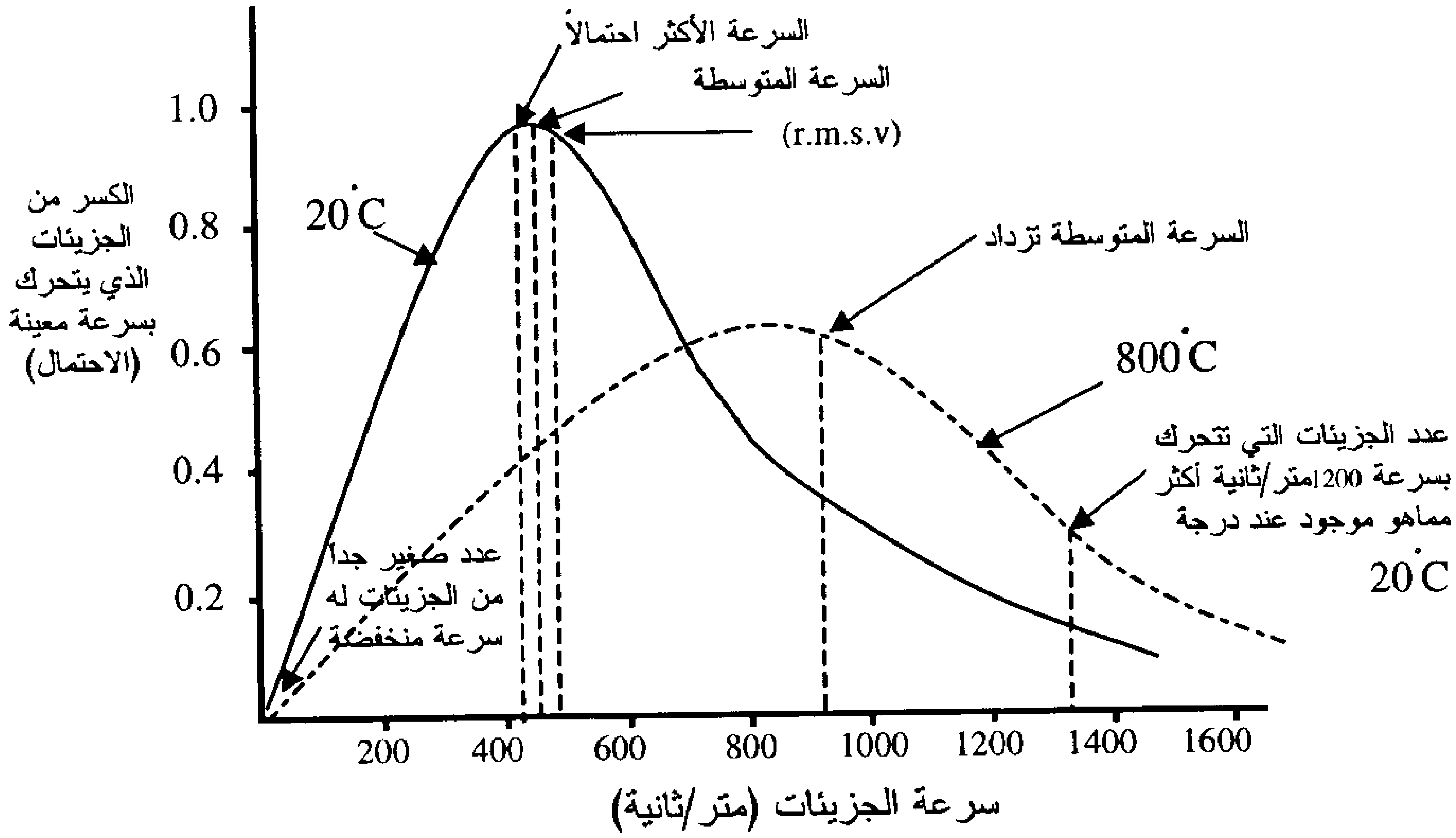


شكل(7-9)

3- هذه الجزيئات تامة المرونة (Perfectly Elastic) أي لا تفقد شيئاً من طاقـــة حركتها أو من كمية التحرك لها (Momentum) حينما تصطـــدم (أو تحتـــك) ببعضها البعض أو بجدران الإناء الحاوي لها .

4- ضغط الغاز ما هو إلا نتيجة اصطدام هذه الجزيئات بجدران الإناء الحاوي لها وبرفع درجة الحرارة تزداد سرعة الجزيئات وإذا ظل حجم الغاز ثابتاً تزداد عدد الضربات في الثانية على جدران الإناء ومن ثم يزداد الضغط وهذا يفسر لنا بطريقة كيفية قانون الضغط لجاي لوساك ، أما إذا زاد حجم الإناء الحاوي للغاز عند ثبوت درجة الحرارة ، ازدادت المسافة التي تقطعها الجزئيات بين الجدران ،، ونظراً لثبات السرعة فإن عدد الاصطدامات في الثانية تقل عن الحالة الأولى أي يقل الضغط ، وهذا يفسر لنا بطريقة كيفية قانون بويل للغازات .

5- تزداد السرعة المتوسطة (Average Velocity) لجزيئات الغاز برفع درجة الحرارة وتقل بخفضها .وفي الواقع نجد أن جزئيات الغاز عند درجة حرارة معينة ولتكن$20^{\circ}C$ لا تسير كلها بسرعة واحدة ولكنه نتيجة لحدوث الاصطدام بين جزيئات الغاز فإنه يحدث توزيع للسرعة منها كما هو مبين بمنحنى توزيع السرعة لماكسويل (Maxweel) الموضح بشكل رقم (8-9) ويتضح من هذا المنحنى أن جزيئات الغاز عند أية درجة حرارة يمكنها أن تتحرك بسرعة تبدأ قيمتها من الصفر إلى قيم عالية جداً . وأن الغالبية العظمى لهذه الجزيئات تتحرك بسرعة متوسطة (Mean or Average velocity) وهي تقابل تقريباً النهاية العظمى للمنحنى أي تقريباً السرعة الأكثر احتمالاً (Most probable velocity) أو أكبر كسر من عدد الجزئيات يتحرك بهذه السرعة (حوالي 400 متر/ثانية على المنحنى الخاص بالأكسجين عند درجة $20^{\circ}C$) . وبرفع درجة الحرارة تزداد سرعة الجزيئات وينتقل المنحنى إلى جهة اليمين ولكن قمته تصبح أكثر تفرطحاً كما هو موضح بالمنحنى المرسوم عند درجة $800^{\circ}C$.



شكل (8-9)

منحنى توزيع السرعة أو (الطاقة) بين جزيئات غاز الأكسجين لماكسويل

وحيث إن طاقة الحركة الانتقاليـــة (Transnational) تتناســب مــع ســرعة الجزيئات فإنه من المتوقع أن نحصل على منحنى مماثل لتوزيع الطاقة .

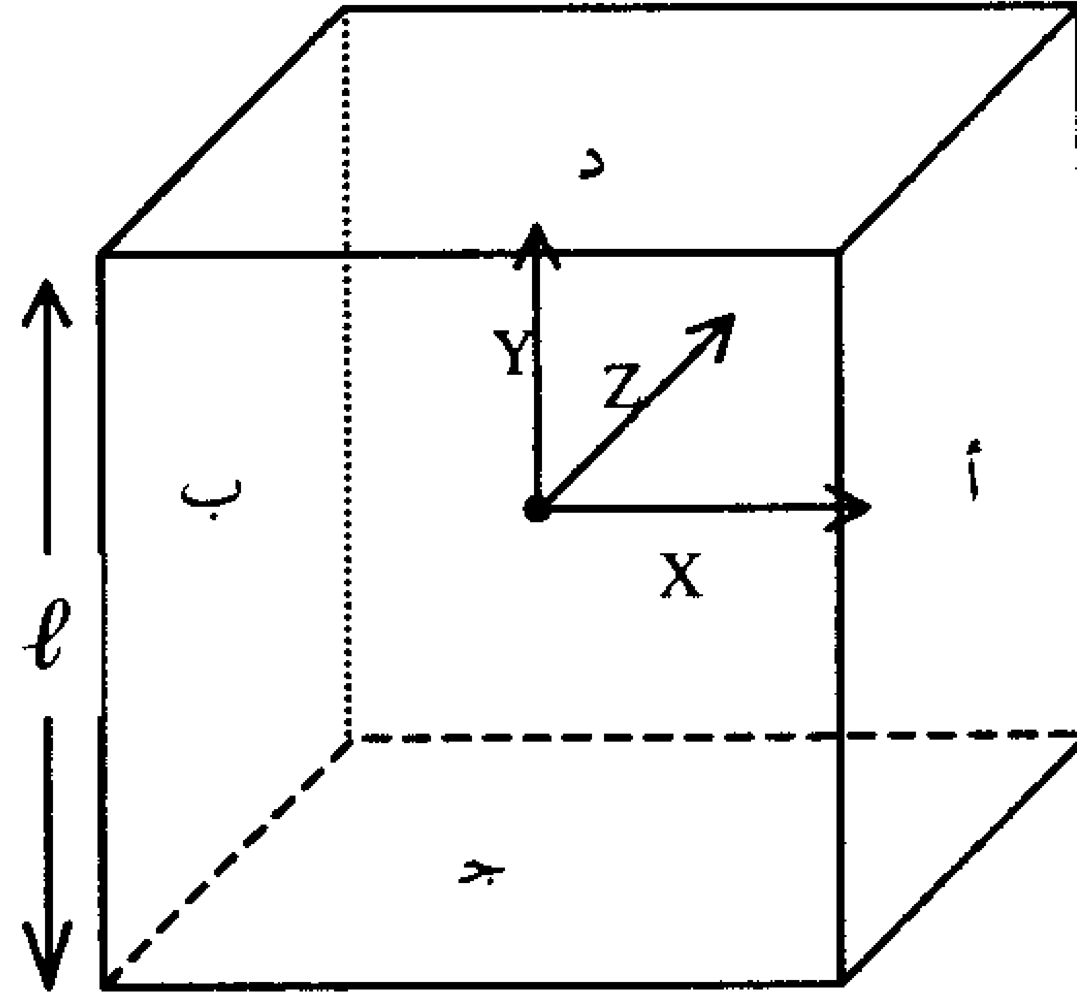
6- يصاحب جزئيات الغاز كمية مــن الطاقة تعرف باسم طاقة الحركة للجزئيــات (أو طاقة الحركة الانتقالية لأن لها ثلاث درجات من الطلاقة من الحركة الانتقاليــة وليس لها حركة دورانية أو اهتزازية في الظروف العادية) . وعند نفــس درجــة الحرارة فإن طاقة الحركة المتوسطة (Average Kinetic Energy) لجميع جزئيات الغازات تكون متشابهة ، أي أن لجزئيات الغازين B,A عند نفس درجة الحـــرارة يكون .

$$\tfrac{1}{2} m_A V_A^{\,2} = \tfrac{1}{2} m_B V_B^{\,2}$$

أي أن زيادة كتلة جزئي A مثلاً سوف يقابلها نفس السرعة المتوسطة له بحيث أن حاصل الضرب $K..E = \frac{1}{2} mV^2$ يساوي دائماً مقدار ثابت .

ثانياً : إشتقاق المعادلة الأساسية لنظرية الحركة

العلاقة بين الحجم والضغط وطاقة الحركة لجزيئات الغاز



شكل (9–9)

لاشتقاق هذه المعادلة نتصور إناء على هيئة مكعب طول كل ضلع من أضلاعه ℓ cm ، ويحتوى على عدد n من جزيئات الغاز كتلة كل منهما m جراماً وسرعته μ m / s وأي جزئي من جزيئات الغاز يمكنه أن يتحرك في جميع الاتجاهات وبذلك يمكن تحليل سرعته (μ) في الفراغ إلى ثلاث مركبات متعامدة في الاتجاهات المتعامدة الثلاثة u_x، u_y، u_z شكل (9–9) وتكون العلاقة بين u والسرعة في الاتجاهات الثلاثة هي :

$$u^2 = \mu_x^2 + u_y^2 + \mu_z^2$$

ولتعتبر حركة الجزئي الواحد من جزيئات الغاز في الاتجاه أي يتحرك الجزئي بسرعة u_x بين السطحين أ ، ب للإناء فيكون عدد الاصطدامات التي يعملها هذا الجزئي فى الثانية على السطحين أ ،ب

$$= \frac{\mu_x}{\ell} \text{ اصطدامة / ثانية}$$

ونظراً لأن الجزئيات تامة المرونة فإنها بعد اصطدامها بالجدران سوف ترتد في الاتجاه المعاكس بنفس السرعة أي تكون سرعة الجزئي بعد الارتداد $- u_x$ m/s .

∴ كمية الحركة للجزئي الواحد قبل الاصطدام = $m\,u_x \quad Kg\,m\,s^{-1}$

كمية الحركة للجزئي الواحد بعد الاصطدام = $-m\,u_x \quad Kg\,m\,s^{-1}$

∴ التغير في كمية الحركة لكل اصطدام = $mu_x - (-mu_x)$

$= 2mu_x \quad Kg\,.\,m\,.s^{-1}$

وحيث إن الجزئي يعمل $\frac{u_x}{\ell}$ اصطدامه على السطحين أ،ب في الثانية .

∴التغير في كمية الحركة للجزئي الواحد في الثانية في الاتجاه

x (السطحين أ– ب) $2m\,u_x\,.\frac{u_x}{\ell}. = 2\,mu_x^2\;/\,\ell\;Kg\,.\,m\,.s^{-2}(\text{Newton})$

وبالمثل التغير في كمية الحركة للجزئي الواحد في الثانية في الاتجاه

y (السطحين حـــ– د) = $2m\,u^2{}_y\;/\,\ell \qquad Kg\,.\,m\,.s^{-2}(\text{Newton})$

والتغير في كمية الحركة للجزئي الواحد في الثانية في الاتجاه

z (السطحين هـــ–و) = $2\,m\,u_z^2\;/\,\ell \quad Kg\,.\,m\,.s^{-2}(\text{Newton})$

∴ التغير في كمية الحركة للجزئي الواحد في الثانية في جميع الاتجاهات أي علـــى جميع أسطح المكعب =

$$= \frac{2\,m\,u_x^2}{\ell} + \frac{2\,m\,u_y^2}{\ell} + \frac{2\,m\,u_z^2}{\ell}$$

$$= \frac{2\,m}{\ell}(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)$$

$$= 2\,m\,\mu^2\,/\,\ell \;\; kg.m.s^{-2}(\text{Newton})$$

وحيث إن عدد جزئيات الغاز هو n

∴ لعدد n من جزئيات الغاز تكون القوة الحادثة على جميع أسطح الإناء =

$$= \frac{2\,m\,\mu_1^2}{\ell} + \frac{2\,m\,\mu_2^2}{\ell} + \frac{2\,m\,\mu_3^2}{\ell}\ldots\ldots\ldots + \frac{2\,m\,u_n^2}{\ell} \quad \text{Newton}$$

$$= \frac{2\,m}{\ell}(\mu_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \ldots\ldots\ldots u_n^2) \quad \text{Newton}$$

ويلاحظ أن الكمية التي بين قوسين تمثل مجموع مربع السرعة لجزئيات الغاز المنفردة . وبقسمة هذه الكمية على عدد الجزئيات (n) فإننا نحصل على متوسط مربع السرعة لجزئيات الغاز .m. s .v (mean square velocity) وسنرمز له بالرمز u^2 أي أن

$$\frac{\mu_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots\dots\dots + u_n^2}{n} = \mu'^2$$

إذن تكون القوة الكلية الحادثة بواسطة جزئيات الغاز على جميع جدران الإناء

$$= \frac{2\,m\,n\,u'^2}{\ell} \qquad \text{Newton}$$

وحيث إن ضغط الغاز (P) هو القوة على وحدة المساحات ومساحة أسطح المكعب $= 6\,L^2\ m^2$ إذن

$$P = \frac{1}{3}\frac{m\,n\,u'^2}{V}$$

حيث V هو حجم الغاز

$$\therefore P\,V = \tfrac{1}{3} m\,n\,u'^2$$

وهذه هي المعادلة الأساسية لنظرية الحركة للغازات المثالية وبضرب البسط والمقام × 2 نحصل على

$$PV = \tfrac{2}{3}(\tfrac{1}{2} m\,n\,u'^2)$$

وتمثل الكمية بين قوسين طاقة الحركة المتوسطة لجزيئات الغاز (K.E.)

$$\therefore P\,V = \frac{2}{3}\,K.E.$$

$$\therefore K.E. = \frac{3}{2}\,P\,V$$

وحيث إنه للغاز المثالي يكون

$$P\,V = R\,T$$

$$\therefore K.E. = \frac{3}{2}\,R\,T$$

وإذا كانت قيمة R= 2 كالوري فإنه يتضح أن طاقة الحركة المتوسطة للغاز المثالي لكل مول $K.E. = 3\,T$

أي أنها لا تعتمد على طبيعة الغاز المثالي وتعتمد فقط على درجة الحرارة ويمكن حسابها بسهولة من هذه العلاقة .

حساب السرعة المتوسطة ($\bar{u}$) لجزئيات الغاز أو (r .m .s .v)

يمكن حساب السرعة المتوسطة لجزئيات الغاز المثالي (Meam or Average velocity)

$$\bar{u} = \frac{u_1 + u_2 + u_3 \ldots\ldots\ldots + u_n}{n}$$

والتي لا تختلف كثيراً عن الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة للجزئيات (انظر الشكل (9-9))

من المعادلة الأساسية لنظرية الحركة على الوجه الأتي :

$$P\ V = \frac{1}{3} m\, n\, u'^2$$

وإذا كان لدينا 1.0مول من غاز مثالي تكون mn =M أي الوزن الجزئي للغاز وتصبح المعادلة

$$P\ V = \frac{1}{3} M\, u'^2$$

$$\therefore u'^2 = \frac{3PV}{M} = \frac{3RT}{M}$$

$$\therefore u' = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

أي أنه يمكن حساب السرعة المتوسطة أو r.m.s.v لجزئيات أي غاز عند درجة حرارة معينة باستخدام هذه العلاقة الأخيرة .

مثال :

احسب السرعة المتوسطة لجزئيات غاز الأكسجين عند درجة$27^{\circ}C$.

الحل :

$$\therefore \acute{\mu} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$= \sqrt{\frac{3\times(8.3J.k^{-1}.mol^{-1})(300.15k^{+1})}{(0.032\ kg.mol^{-1})}}$$

$$= \quad 483\ m.s^{-1}$$

ويلاحظ أنه عند التعويض في هذه المعادلة استخدمنا وحدات (SI) نعبر عن الثابت العام للغازات (R) بالجول ($1J = Kg.m^2.s^{-2}$) وعن الوزن الجزئي بالكيلوجرام/مول وعن درجة الحرارة بالمطلقة وبذا تكون وحدات السرعة هي المتر/ثانية .

أما إذا عوض عن R بوحدات 8.3×10^7 erg ، والوزن الجزئي بالجرام/مول فتكون وحدات السرعة الناتجة هي سم/ثانية .

ويتضح من هذه المعادلة الأخيرة أن جزئيات الأكسجين تتحرك عند درجة حرارة الغرفة بسرعة قدرها 483 متر في الثانية أو حوالي 1740 كيلومتر في الساعة وهي سرعة فائقة جدا إذا قورنت بسرعة المركبات المعروفة مثل السيارة أو سرعة أحدث طائرة بل ربما كانت هذه السرعة هي نفسها سرعة الصوت لأن الصوت ينتقل في الفراغ بواسطة حركة الجزئيات (سرعة الصوت 360 متر/الثانية) .

مسائل محلولة في الغازات

1- ما هي الميزات الأساسية لفلز الزئبق التي بموجبها يستخدم في مقياس الضغط لتورشيلي (البارومتر) ؟

الحل :

آ) كثافته العالية التي تساوي $13.6\,gm/cm^3$ عند درجة حرارة الغرفة .

ب) توتره السطحي الكبير $0.52\ Nm^{-1}$ عند درجة حرارة الغرفة .

جـ) ضغطه البخاري المنخفض $0.0012\ mm\,Hg$ عند درجة حرارة الغرفة .

2- إن كثافة الزئبق والماء عند درجة حرارة $20\ ^oC$ هي على التوالي $13.59\,gm/cm^3$ ، $1.0\,gm/cm^3$ كما أن الضغط البخاري لهما عند درجة الحرارة نفسها بالترتيب ذاته $0.0012\ torr.$ و $18.0\ torr.$.

أعط سببين مع الشرح ، لماذا يعتبر الماء غير ملائم للاستخدام في مقياس الضغط لتورشيلي (البارومتر) ؟

الحل :

آ) باعتبار أن كثافة الماء تساوي $1.0\,gm/cm^3$ وهي منخفضة بالمقارنة مع كثافة الزئبق فهذا يتطلب أن نستخدم أنبوباً زجاجياً طوله على الأقل $11.0\ m$

ب) ضغط بخار الماء العالي بالمقارنة مع الضغط البخاري للزئبق سوف ينتج عنه عدم الدقة في تحديد ارتفاع الماء في الأنبوب الزجاجي لأن

$$P_{tot.} = P_{atm.} + P_{H_2O}$$

3- آ) يعلق مقياس الضغط (البارومتر) في المختبرات لمعرفة قيمة الضغط الجوي ، فإذا علمت أن مقياس ما يحتاج إلى تصحيح في القراءة حوالي $3\ mm$ عند درجة حرارة $25\ ^oC$ ، وذلك بسبب تغير كثافة الزئبق بتغير درجة الحرارة . هل تصحيح القراءة يتم بإضافة $3\ mm$ أو بطرحها من القيمة المقروءة ؟

ب) إذا كانت قراءة البارومتر تشير إلى 745 mm Hg ، فمـــا هـــي النســـبة المئوية للخطأ المرتكب . آخذين بعين الاعتبار التصحيح الوارد في الفقرة (آ) ؟

الحـــــل :

أ) التصحيح يتم بطرح 3 mm Hg من القيمة المقروءة .

ب) نسبة الخطأ المرتكب عند الدرجة $25\ ^{o}C$.

3 mm . Hg ـــــيرافــــقــــهــــا 745 mm Hg

x ـــــيرافــــقــــهــــا 100 mm Hg

$$x = \frac{3 \times 100}{745} = 0.4\%$$

4- تعتبر وحدة الضغط الجوي PSI ، من أقدم الوحدات (Lb/in^2) استنتج قيمة الضغط الجوي القياسي بهذه الواحدة .

الحـــــل :

psi هي عبارة عن رطل قوة (ℓb_f) على وحدة مساحة مقدارها بوصة مربعة (in^2). من القانون التالي يمكن حساب الضغط

$$P = p\, g\, h$$

حيث p = كثافة السائل جم/سم^3 أو باوند كتلة (ℓb_m) /قدم^3

g = العجلة الأرضية .

h = ارتفاع عمود السائل

$$P = 13.6\times10^3 (kg.m^{-3})(9.8 m.s^{-2})(0.76 m)$$
$$= 1012928 \frac{kg}{m.s^2}$$

وبضرب هذه المعادلة في $\frac{m}{m}$ نحصل على

$$P = 101328 \frac{kg.m}{s^2\ \ m^2}$$

$$1N = \frac{kg.m}{s^2}$$

وحيث أن $P = 101328 \quad N/m^2$

ولتحويل $\frac{N}{m^2}$ إلى $\frac{\ell b_f}{in^2}$ نضرب في المعامل الهندسي (1.45×10^{-4})

$$P = 14.7 \text{ psi}$$

5- أيهما أكبر بقيمة الضغط ، تأثير قوة 100 Lb على سطح قدره $25\ in^2$ أم تأثير قوة 25 Lb على سطح قدره $5\ in^2$ ؟

الحـــل :

$$P_1 = \frac{F}{S} = \frac{100\ Lb}{25\ in^2} = 4\ Lb/in^2$$

$$P_2 = \frac{F_2}{S_2} = \frac{25\ Lb}{5\ in^2} = 5\ Lb/in^2 \quad \Rightarrow \quad P_2 > P_1$$

6- إن كثافة الزئبق بواحدة gm/cm^3 تســاوي 13.59 عنـــد الدرجــة $0\ ^oC$ و 13.534 عند الدرجة $25\ ^oC$. فإذا علمت أن مقياس الضغط عُــيّر (دُرّج) ليقــرأ 760 mm عند الدرجة $0\ ^oC$ فما هي القراءة عند درجة الحــرارة $25\ ^oC$ مــن أجل قيمة الضغط نفسه؟

الحـــل :

باعتبار الضغط نفسه أي أن : $P_1 = P_2$

$$h_1\ d_1\ g = h_2\ d_2\ g$$

$$h_1\ d_1 = h_2\ d_2$$

$$760 \times 13.59 = h_2 \times 13.534$$

$$h_2 = 763.15 \quad \text{mm Hg at } 25\ ^oC$$

7- أي من المتغيرات الأربعة الأساسية التي تدرس الصفات الفيزيائية للغـــازات ، يجب افتراضها ثابتة في كل من القوانين التالية ؟

آ) قانون بويل ، ب) قانون شارل ، جـ) قانون الضغوط الجزئية ، د) قانون جاي لوساك ، هـ) قانون جراهام ، و) قانون أفوجادرو

الحـــــل :

القانون	المتغير	الثابت T
قانون بويل	$P \alpha \frac{1}{V}$	(t = const.، n = const.)
قانون شارل	$V \alpha T$	(P = const ، n = const.)
قانون دالتون الضغوط الجزئية	$P \alpha n$	(t = const.، V = const.)
قانون جاي ـــــ لوسك	$P \alpha T$	(V = const. ، n = const.)
قانون جراهام	$r \alpha 1/\sqrt{d}$ or $1/\sqrt{M}$	(P = const. ، t = const.)
قانون أفوجادرو	$V \alpha n$	(P = const.، t = const.)

8- دورق زجاجي حجمه 1.0 liter يحتوي على غاز الهليوم ضغطه 2.0 atm . يخضع لتمدد عن طريق صنبور يصل الدورق الأول بدورق آخر حجمه 3 liter مفرغ كلياً من الهواء ، ما هو الضغط الجديد ، علماً أن درجة الحرارة تبقى ثابتة ؟

الحـــــل :

$$t = const \quad \Rightarrow \quad P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$2.0 \times 1.0 = P_2(3+1) = 4P_2 \Rightarrow P_2 = \frac{2}{4} = 0.5\,atm$$

9- أطلق بالون غازي حجمه 1.0 liter عند سطح البحر حيث يســـاوي الضغــط الجوي 753 mm Hg ، ماهو حجم البالون عندما يدرك ارتفاعاً معيناً حيث الضغط يساوي 351 mm Hg ، بفرض أن درجة الحرارة تبقى ثابتة ؟ .

الحـــــل :

$$t = const \quad \Rightarrow \quad P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$753 \times 1.0 = 351 \times V_2 \quad \Rightarrow \quad V_2 = 2.15 \quad liter$$

10- نفخ اطار سيارة بالهواء حتى القيمة 28 psi وفقاً لمقياس الضغط في داخـــل المستودع درجة حرارته 70 ^oF ما هي القيمة المقروءة على مقياس الضغط ، إذا

وضعت السيارة خارج المستودع . حيث درجة الحرارة $0\ ^oF$ ، علماً أن الضغط الجوي 740 mm Hg ؟

الحـــل :

الضغط الداخلي (داخل إطار السيارة) = الضغط المقروء + الضغط الجوي

$$P = 28\,psi + \frac{740}{760}\times 14.7 = 28psi + 14.31 = 42.31psi$$

$$t_1 = 70\ ^oF \Rightarrow t(^oC) = \frac{t^oF - 32}{1.8} = \frac{70-32}{1.8} = 21.1$$

$$T_1(k) = 21.1^oC + 273.15 = 294.25\,k$$

$$T_2 = \frac{0\ ^oF - 32}{1.8} = -17.78\ ^oC$$

وحيث أن $T_2 = -17.78 + 273.15 = 255.37\ k\ , V_1 = V_2$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow \frac{42.3}{294.25} = \frac{p_2}{255.25} \Rightarrow P_2 = 36.71\ psi$$

الضغط المقروء على مقياس الضغط يساوي $P = 36.71 - 14.7 = 22.01\ psi$

11- أيهما يحتوي على عدد جزيئات أكثر 1.0 liter من غاز الهيدروجين درجة حرارته ($-13\ ^oC$) وضغطه 740 mm Hg ، أم 1.0 liter من الأكسجين درجة حرارته ($27\ ^oC$) وضغطه 770 mm Hg ؟ وبكم مرة أكبر ؟

الحـــل :

- لأجل H_2 نجد :

$$P_1\ V_1 = n_1\,R\,T_1$$

$$\frac{740}{760}\times 1.0 = n_1 \times 0.0821 \times 260.15 \Rightarrow n_1 = 0.045588\ \ mol$$

$$N_1 = 0.045588 \times 6.023 \times 10^{23} \Rightarrow N_1 = 274.57710^{20}\ \text{molecule}\ .(H_2)$$

- لأجل O_2 نجد :

$$P_2\ V_2 = n_2\,R\,T_2$$

$$\frac{770}{760}\times 1 = n_2 \times 0.0821 \times 300.15 \Rightarrow n_2 = 0.0411\ mol$$

$$N_2 = 0.0411 \times 6.023 \times 10^{23} \Rightarrow N_2 = 247.55 \times 10^{20}\ \text{molecule}\ (O_2)$$

الهيدروجين أكبر بنسبة

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{274.577\times10^{20}}{247.55\times10^{20}} = 1.11$$

عدد جزيئات الهيدروجين / عدد جزيئات الأكسجين

12- علل سبب ارتفاع المنطاد الهوائي الحديث في الجو ؟ .

الحـــل :

يستخدم في المنطاد الهوائي الحديث أسلوب تسخين الهواء ووفقاً لقانون أفوجادرو نجد أنه يتحقق مايلي :

$$V_A = V_B$$
$$P_A = P_B \quad \Rightarrow \quad n_A < n_B$$
$$T_A > T_B$$

ومن ثم فإن $d_A < d_B$

وعليه فإن المنطاد يرتفع في الجو بمقدار الفرق في الكثافة بين كثافة الهواء الساخن داخل البالون وكثافة الهواء البارد المحيط به .

13- آ) احسب الإنفلات بوحدة الكيلوجرام لبالون يحتوي على هواء ساخن درجة حرارته 60 °C وحجمه 2200 m^3 في حين أن درجة الحرارة خارج البالون تساوي 20 °C ، علماً أن كثافة الهواء الجاف عند الدرجة 60 °C تساوي 1.060 gm/liter وعند الدرجة 20 °C تساوي 1.205 gm/liter .

ب) أعد العملية من أجل درجة حرارة للهواء الداخلي 120 °C ؟ .

الحـــل :

$$d = \frac{m}{v} \quad \Rightarrow \quad m = d\cdot v$$

$$m_{20\,°C} = 1.205\frac{Kg}{\cancel{m^3}}\times 2200\ \cancel{m^3} = 2651\ \ Kg$$

$$m_{60\,°C} = 1.060\frac{Kg}{\cancel{m^3}}\times 2200\cancel{m^3} = 2332\ \ Kg$$

$$\Delta m = m_{20°C} - m_{60°C} = 2651 - 2332 = 319\,Kg$$ (الانفلات)

$$d \approx \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad d = \frac{k}{T}$$

$$d_{60^\circ C} = \frac{k}{333.15} \quad , \quad d_{120^\circ C} = \frac{k}{393.15}$$

$$\frac{d_{120^\circ}}{d_{60^\circ}} = \frac{333.15}{393.15} \Rightarrow d_{120^\circ C} = d_{60^\circ} \times \frac{333.15}{393.15} = 0.898 \text{ gm/liter}$$

$$m_{120^\circ C} = v \cdot d_{120^\circ} = 0.898 \frac{Kg}{m^3} \times 2200 m^3 = 1976 \text{ Kg}$$

$\Delta m = 2651 - 1976 = 675$ Kg (الانفلات)

14- احسب عدد جزيئات الأكسجين في 1.0 liter من الهواء الذي يزن 1.29 gm إذا علمت أن الأكسجين يشغل 21% وزناً من الهواء ؟ .

الحـــل :

1.0 liter هواء يزن 1.29 gm

100 gm هواء يحوي 21 gm O_2

1.29 gm هواء يحوي x gm O_2

$$x = \frac{21 gm \times 1.29 gm}{100 gm} = 0.2709 gm (O_2) \text{ in } 1.0 \text{ liter}$$

$$n = \frac{0.2709}{32} = 8.466 \times 10^{-3} mol \quad \Rightarrow \quad 50.98 \times 10^{20} \text{ molecule}$$

15- أوجد كثافة غاز الميثان CH_4 عند الدرجة 50 °C وضغط 745 mmHg بواحدة gm/liter .

الحـــل :

$$P = 745 \text{ mmHg} \times \frac{1 atm}{760 \text{ mmHg}} = 0.98 \text{ atm}$$

$$T = 50 + 273.15 = 323.15 \text{ k}$$

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT \Rightarrow PM = \frac{m}{V} RT$$

$$d = \frac{P.M}{RT} = \frac{0.98 \times 16}{0.0821 \times 323.15} = 0.591 \text{ gm/liter}$$

16- يتركب الهواء الجاف من : (N_2 78.09% , O_2 20.95% , Ar0.93% حجماً) وهي التي تساهم في تحديد كثافته . انطلاقاً من هذه المعطيات احسب كثافة الـــهواء الجاف عند الشروط القياسية STP بوحدة (جرام/ لتر) .

الحـــــل :

$$x_{N_2} = \frac{V_{N_2}}{V_{tot}} = \frac{78.09}{100} = 0.7809$$

$$P_{N_2} = x_{N_2} \cdot P_{tot} = 0.7809 \times (1.0 \text{ atm}) = 0.7809 \quad \text{atm}$$

$$x_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_{tot}} = \frac{20.95}{100} = 0.2095$$

$$P_{O_2} = x_{O_2} \; P_{tot} = 0.2095 \times (1.0 \text{ atm}) = 0.2095 \quad \text{atm}$$

$$P_{Ar} = x_{Ar} \; P_{tot} = 0.0093 \times (1.0 \text{atm}) = 0.0093 \text{ atm}$$

$$P\,V = \frac{m}{M} R\,T \Rightarrow d = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}$$

$$d_{N_2} = \frac{P_{N_2} M_N}{RT} = \frac{m}{V} = \frac{0.7809 \times 28}{0.0821 \times 273} = 0.9755 \quad \text{gm/liter}$$

$$d_{O2} = \frac{P_{O2} M_{O2}}{RT} = \frac{m}{V} = \frac{0.2095 \times 32}{0.0821 \times 273} = 0.2991 \quad \text{gm/liter}$$

$$d_{Ar} = \frac{P_{Ar} M_{A_2}}{RT} = \frac{m}{V} = \frac{0.0093 \times 40}{0.0821 \times 273} = 0.01659 \quad \text{gm/liter}$$

$$d_{tot}^{dry\ air} = 0.9655 + 0.2991 + 0.01659 = 1.2912 \quad \text{gm/liter}$$

طريقة ثانية : بالاستفادة من قيم الكسور المولية (أو الحجمية) نجد :

$$\overline{M} = x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2 + x_3 \cdot M_3$$
$$= 0.7809 \times 28 + 0.2095 \times 32 + 0.0093 \times 40$$

$$\overline{M} = 28.95 \ \text{gm/mol}$$

$$\overline{d}\ (\text{هواء جاف}) = \frac{PM}{RT} = \frac{(1atm)(28.95 gm/mol)}{\left(0.082 \frac{atm.L}{mol.k}\right)(273k)} = 1.29\ gm/L$$

17- عينة غازية كتلتها 0.434 gm يدخل في تركيبها البورون(B) بنسبة 81.1% والهيدروجين فقط . إذا علمت أن هذه العينة تشغل حجماً قدره 256 ml عند الضغط 730 mm Hg ودرجة الحرارة 98 °C .

آ - ماهي الصيغة الأولية لهذه المادة ؟ .

ب - ماهي الصيغة الجزيئية لهذه المادة ؟ .

جـ - ما هو وزنها الجزيئي ؟ .

الحـــل :

نسبة وجود الهيدروجين في العينة = 100 - 81.1 = 18.9 %

الوزن الجزيئي للعينة

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT \Rightarrow M = \frac{mRT}{PV}$$

$$M = \frac{0.434 gm \left(0.082 \frac{atm.liter}{mol.k}\right) \times 371k}{\left(\frac{730}{760} atm.\right) \times 256 \times 10^{-3} liter} = 53.76\ gm/mol$$

B	H	العينة
81.1	18.9	100
$\frac{81.1}{10.81}=7.502$	$\frac{18.9}{1}=18.9$	عدد الذرات لكل مكون
$\frac{7.502}{7.502}=1.00$	$\frac{18.9}{7.502}=2.50$	تقسيم على أصغر عدد
1	2.5	عدد ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة بورون واحدة
2	5	نضاعف حيث لاتوجد أجزاء من ذرة

∴ الصيغة الأولية للمركب في العينة المدروسة $(B_2H_5)_n$

الكتلة المولية للصيغة الأولية للعينة $M' = 2\times10.5 + 1\times5 = 26$

وبحساب عدد التضاعف (n) بمقارنة الكتلة المولية الحسابية مع قيمة الكتلة المولية للصيغة الأولية نجد أن :

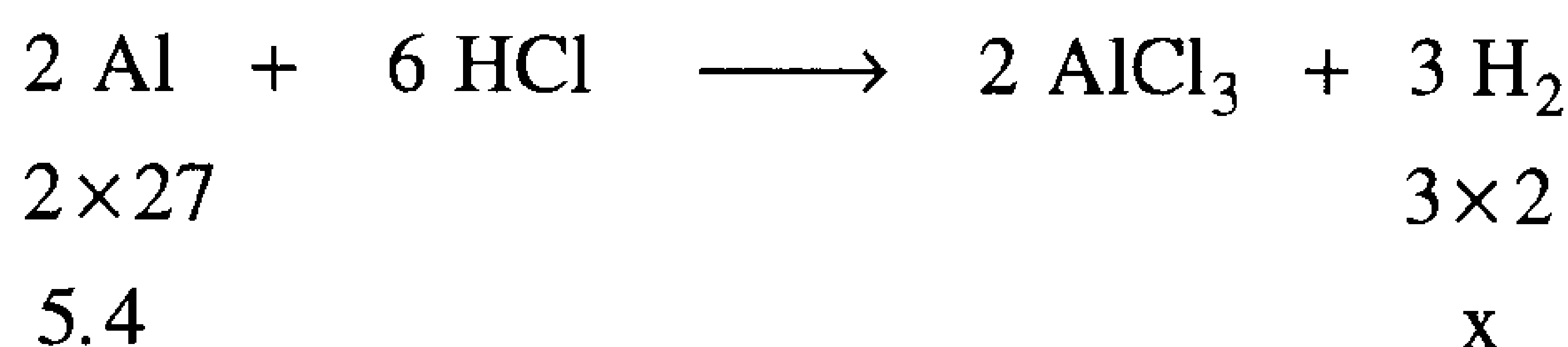
$$n = \frac{M}{M'} = \frac{53.76}{26} \approx 2$$

الصيغة الجزيئية للمركب في العينة $B_4H_{10} = (B_2H_5)_2$

الكتلة المولية للعينة (أو الوزن الجزيئي) $M = 4\times10.5 + 10\times1 = 52\,gm/mol$

18- كم لتراً من الهيدروجين يتكون عند الشروط القياسية (STP) ، وذلك عندما يتفاعل 5.4 gm من الألمنيوم بشكل تام مع حمض HCl (تفاعل وحيد المرحلة) .

الحـــل :



$$2\,Al + 6\,HCl \longrightarrow 2\,AlCl_3 + 3\,H_2$$

$$2\times27 \qquad\qquad 3\times2$$

$$5.4 \qquad\qquad x$$

كمية الهيدروجين المنتج $x = \frac{5.4\times3\times2}{2\times27} = 0.6\,gm(H_2)$

$$P\,V = n\,R\,T = \frac{m}{M}R\,T \quad\Rightarrow\quad V = \frac{mRT}{PM}$$

$$V=\frac{(0.6gm)\times(0.0821atm.L/mol.k)\times273.15k}{(1.0atm)(2gm/mol)}=6.73\,liter(H_2)$$

19- المرحلة الأولى لتكوين حمض النيتريك تتطلب تفاعل الأمونيا مع الأكسجين عند الدرجة $650\,^oC$ والضغط 1.0 atm وفق ما يلي :



$$4\,NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O$$

ما هو حجم الأكسجين اللازم للتفاعل مع 48 liter من الأمونيا عند الشروط المذكورة نفسها ؟

الحـــل :

$$P\,V = n\,R\,T \quad \Rightarrow \quad n_{NH_3} = \frac{P\,V}{R\,T}$$

$$n_{NH_3} = \frac{1.0\,atm \times 48\,liter}{(0.0821\ atm.L/mol.k)\times 923.15\,k} = 0.63\ mol$$

واضح من معادلة التفاعل أن (O_2) 5 mol تتفاعل مع (NH_3) 4 mol

0.63   x

$$x = \frac{5\times0.63}{4} = 0.792 \quad mol\ O_2$$

$$P_{O_2}V_{O_2} = n_{O_2}\,R\,T \quad \Rightarrow \quad V_{O_2} = \frac{n_{O_2}RT}{P}$$

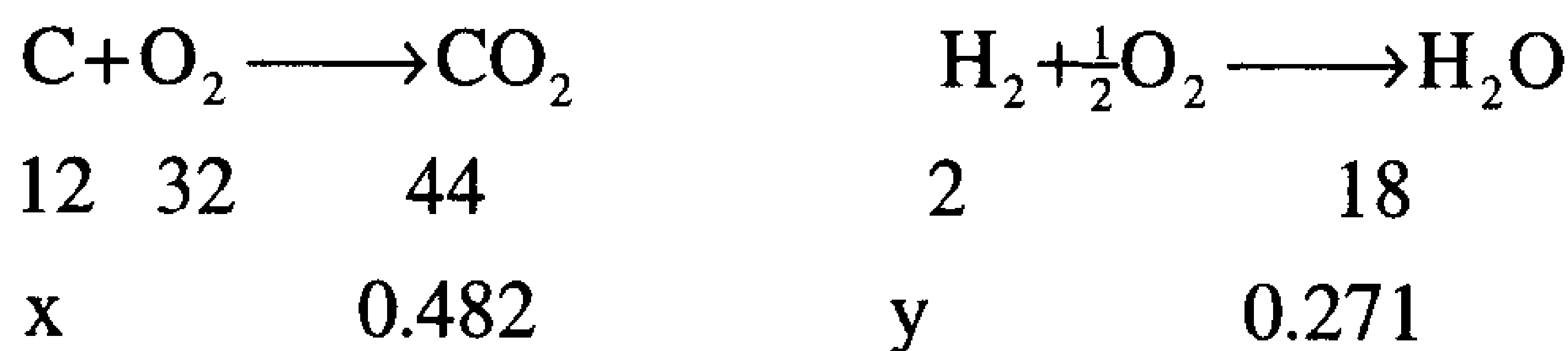
$$V_{O_2} = \frac{0.792\times0.0821\times923.15}{1.0} = 60.0\ liter$$

20- عينة من سائل رائحته كرائحة السمك تزن (0.2 gm) ومعروفة باحتوائـــها على الكربون والهيدروجين والنيتروجين فقط . تم حرقها فرافـــق ذلـك إنتــاج (0.482 gm) من CO_2 و(0.271 gm) من H_2O . تمت معالجة كمية ثانية من هذه المادة تزن (0.25 gm) وبطريقة ما بحيـــث تــم تحويــل كل النيـــتروجين الموجود في المادة إلى N_2 وجُمعَ هذا الغاز فوجـــد أنـــه يشـــغل حجمـــاً قـــدره $42.3\ cm^3$ عند درجة حرارة $26\,^oC$ وضغط 100.6 KPa .

آ - ما هي النسبة المئوية لكل من مكونات المادة ؟

ب - ما هي الصيغة الأولية لهذه المادة؟.

الحــــــل:



$$x=\frac{0.482\times 12}{44}=0.131gm(C) \qquad y=\frac{0.271\times 2}{18}=0.03gm(H_2)$$

لإيجاد وزن النتروجين هناك طريقتين :

$$m_{N_2}=[(0.2-(0.131+0.03)]=0.039gm \qquad I$$

$$PV=\frac{m}{M}RT \Rightarrow m=\frac{PVM}{RT} \qquad II$$

(في 0.25جم من العينة) $m_{N_2}=\dfrac{(100.6/101.325)\times(42.3\times10^{-3})\times 28}{0.0821\times 299.65}=0.0478\ gm$

كل gm 0.25 من العينة تحـــوي $0.0478gm(N_2)$

0.2 x

$$x=\frac{0.2\times 0.0478}{0.25}=0.0382gm(N_2)$$

H	C	N	**العينة**
0.03	0.131	0.082	0.2 gm
x	Y	Z	100
15	65.50	19.1	النسبة المئوية لتكوين المادة
$\frac{15}{1}=15$	$\frac{65.5}{12}=5.458$	$\frac{19.1}{14}=1.364$	عدد الذرات المساهمة في تكوين المادة
$\frac{15}{1.364}=11$	$\frac{5.46}{1.364}=3.93$	$\frac{1.39}{1.364}=1.00$	نسبة أبسط ارتباط بين الذرات
11	4	1	النسب

∴ الصيغة الأولية 

21- حضر مزيج من النيتروجين والأكسجين حجمه $100\ cm^3$ ودرجة حرارته $50\ ^oC$ وضغطه $107\ KPa$ ، وذلك بإضافة $50\ cm^3$ من الأكسجين درجة حرارته $60\ ^oC$ وضغطه $53.5\ K.Pa$ إلى $x\ cm^3$ من النيتروجين درجة حرارته $40\ ^oC$ وضغطه $53.3\ KPa$ ما هي قيمة x .

الحـــل :

$$P_t \cdot V = n_t \cdot R\,T$$

$$\left(\frac{107}{101.325}\right)(100\times10^{-3}) = n_t \cdot (0.0821)(323.15)$$

$$n_t = 4\times10^{-3}\ \text{mol} = n_{N_2} + n_{O_2}$$

$$P_{O_2}V_{O_2} = n_{O_2} \cdot R\,T$$

$$\left(\frac{53.3}{101.325}\right)(50\times10^{-3}) = n_{O_2} \cdot (0.0821)(333.15)$$

$$n_{O_2} = 9.65\times10^{-4}\ \text{mol}$$

$$n_{N_2} = n_t - n_{O_2} = 40\times10^{-4} - 9.65\times10^{-4} = 30.35\times10^{-4}\ \text{mol}$$

$$P_{N_2}V_{N_2} = n_{N_2}.R\,T \Rightarrow V_{N_2} = \frac{n_{N_2}.R\,T}{P_{N_2}}$$

$$V_{N_2} = \frac{(30.35\times10^{-4})(0.0821)(313.15)}{\left(\frac{53.5}{101.325}\right)} = 0.148\ L = 148\ cm^3$$

22- أدخلت مجموعة من الغازات إلى وعاء حجمه $10.0\ dm^3$ لتعطـــي ضغطـاً كلياً مقداره $107\ K.Pa$ عند درجة الحرارة $30\ ^oC$ فإذا كـــان المزيـــج يحتـــوي على (8.0 gm) من CO_2 ،(6.0 gm) من O_2 و (x gm)مـــن N_2 ، فاحسـب مايلي :

آ) عدد المولات الكلية في المزيج الغازي . ب) الكسر المولي لكل غاز .

جـ) الضغط الجزئي لكل غاز . د) كتلة N_2 في المزيج الغازي

الحـــــــل :

(أ)
$$P_t \cdot V = n_t \cdot RT$$

$$n_t = \frac{P_t . V}{R.T} = \frac{(107\times10^3 \,Pa)\times(10\times10^{-3}\,m^3)}{(8.314)(303.15)} = 0.425 \text{ mol}$$

(ب)
$$n_t = n_{CO_2} + n_{O_2} + n_{N_2}$$

$$0.425 = \frac{8.0}{44} + \frac{6.0}{32} + \frac{x}{28} = 0.182 + 0.1875 + \frac{x}{28}$$

(د)
$$\frac{x}{28} = 0.056 \Rightarrow x = 1.55 \text{ gm } (N_2)$$

$$n_{CO_2} = 0.1818 \;;\; n_{O_2} = 0.1875 \;;\; n_{N_2} = 0.0555$$

(ج)
$$x_{CO_2} = \frac{0.1818}{0.425} = 0.4277$$

$$x_{O_2} = \frac{0.1875}{0.425} = 0.4411$$

$$x_{N_2} = \frac{0.0555}{0.425} = 0.1306$$

$$P_{CO_2} = x_{CO_2} . P_t = 0.4277 \times 107 = 45.764 \quad KPa$$

$$P_{O_2} = x_{O_2} \cdot P_t = 0.4411 \times 107 = 47.198 \quad KPa$$

$$P_{N_2} = x_{N_2} \cdot P_t = 0.1306 \times 107 = 13.973 \quad KPa$$

23- احسب الحجم الأقصى لغاز ثاني أكسيد الكربون عند درجة حـــرارة 28 °C وضغـــط 100 KPa التي يمكن إنتاجها من تفـــاعل 500 cm^3 مـــن CO عنـــد ضغـــط 105 KPa ودرجة حرارة 15 °C مع 500 cm^3 مـــن O_2 عنـــد ضغط 110 KPa ودرجة حرارة °C .

الحـــل :



$$\underline{CO} \quad : \quad P_1\,V_1 = n_{CO}\,R\,T \quad \Rightarrow \quad n_{CO} = \frac{P_1\,V_1}{R\,T}$$

$$n_{co} = \frac{\left(105\times10^3\ Pa\right)\left(500\times10^{-6}\ m^3\right)}{\left(8.314 Pa.m^3/mol.k\right)\left(288.15k\right)} = 21.91\times10^{-3}\ mol$$

يتفاعل 2 مول من CO تنتج 2 مول CO_2

21.91×10^{-3} mol $\quad$ x

$$x = \frac{\left(21.91\times10^{-3}\right)(2)}{(2)} = 21.91\times10^{-3}\ mol\ \ CO_2$$

$$P_{CO_2}\ V_{CO_2} = n_{CO_2}\,.\,R\,.\,T$$

$$^*V_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}.R.T}{P_{CO_2}} = \frac{\left(21.91\times10^{-3}\ mol\right)\left(8.314\frac{Pa.m^3}{molk}\right)\left(301.15k\right)}{\left(100\times10^3\ Pa\right)}$$

$$V_{CO_2} = 548.57\times10^{-6}\ \ m^3 = 548.6\ \ cm^3$$

***طريقة ثانية** : بما أن $n_{CO} = n_{CO_2}$ فإن :

$$n_{CO} = \frac{P_{CO}\cdot V_{CO}}{T_{CO}} \quad ; \quad n_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}\cdot V_{CO_2}}{T_{CO_2}}$$

$$\frac{P_{CO}\cdot V_{CO}}{T_{CO}} = \frac{P_{CO_2}\cdot V_{CO_2}}{T_{CO_2}} \quad \Rightarrow \quad V_{CO_2} = \frac{P_{CO}\cdot V_{CO}\cdot T_{CO_2}}{P_{CO_2}\cdot T_{CO}}$$

$$V_{co_2} = \frac{\left(105\times10^3\ \cancel{Pa}\right)\left(500\times10^{-6}\ m^3\right)\left(301\cancel{k}\right)}{\left(100\times10^3\ \cancel{Pa}\right)\left(288\cancel{k}\right)} = 548.6\times10^{-6}\ m^3 = 548.6\ cm^3$$

24- تم مزج $120\ cm^3$ من الأمونيا عند درجة حرارة $25\ ^oC$ وضغط 100 KPa مع $165\ cm^3$ من الأكسجين عند درجة حرارة $50\ ^oC$ وضغط 85 KPa في وعاء تفاعلي سعته $300\ cm^3$ لتتفاعل بموجب المعادلة :



$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,NO + 6\,H_2O$$

ماهو مقدار الضغط الكلي في وعاء التفاعل عند الدرجة $150\ ^oC$ بعد انتهاء التفاعل ؟

الحـــل :

$$P\,V = n\,R\,T$$

$$n_{NH_3} = \frac{PV}{RT} = \frac{(100/101325)\times(120\times10^{-3})}{(0.0821)\times(29815)} = 4.84.10^{-3} \quad mol(NH_3)$$

$$n_{O_2} = \frac{(85/101.325)\times(165\times10^{-3})}{(0.0821)\times(323.15)} = 5.22.10^{-3} \quad mol(O_2)$$

كل 4 مول NH_3 تتفاعل مع 5 مول O_2 وينتج 4 مول NO و6 مول H_2O

x $5.22\times^{-3}$ مول O_2 y   z

$$x = \frac{5.22\times10^{-3}\times4}{5} = 4.176\times10^{-3} \quad mol(NH_3)$$

$$y = \frac{5.22.10^{-3}\times4}{5} = 4.176\times10^{-3}\ mol(NO)$$

$$z = \frac{5.22\times10^{-3}\times6}{5} = 6.264\times10^{-3} \quad mol(H_2O)$$

الكميـــة الـفائضة مــن الامونيا غير المتفاعلة :

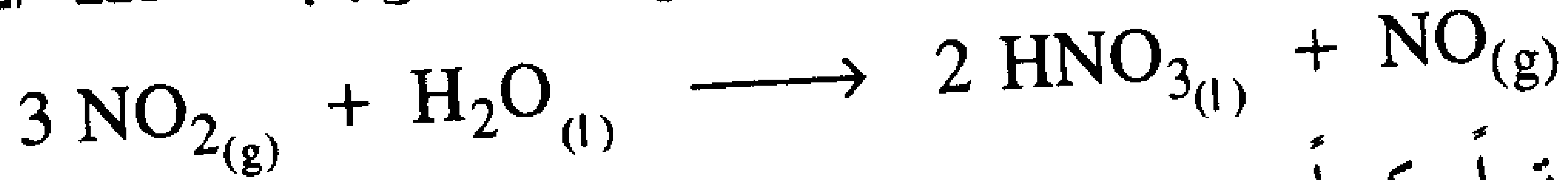
$$4.84\times10^{-3} - 4.176\times10^{-3} = 0.664\times10^{-3} \quad mol$$

$\therefore$ العدد الكلي للمولات بنهاية التفاعل الكيميائي :

$$n_{tot} = n_{NH_3} + n_{H_2O} + n_{NO} = 0.664\times10^{-3} + 6.264\times10^{-3} + 4.176\times10^{-3}$$
$$= 11.104\times10^{-3}\ mol$$

$$PV = n_{tot}RT \Rightarrow P_{tot} = \frac{n_{tot}RT}{V} = \frac{11.104\times10^{-3}\times0.0821\times42315}{300\times10^{-3}} = 1.286\ atm$$

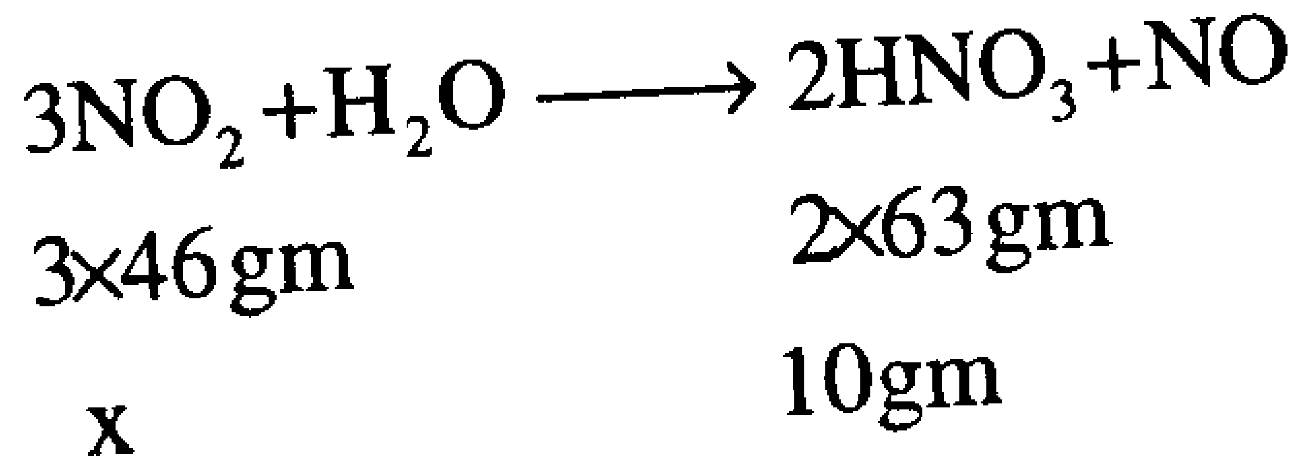
25- يتم إنتاج حمض النيتريك بإذابة NO_2 في الماء بموجب المعادلة التالية :



$$3\,NO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow 2\,HNO_{3(l)} + NO_{(g)}$$

كم سنتيمتراً مكعباً من NO_2 عند درجة حرارة $25\,^oC$ وضغط 103 KPa تلزم لإنتاج 10 gm من HNO_3 ؟ .

الحـــل :



$$3NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + NO$$

$$3\times46\,gm \qquad\qquad 2\times63\,gm$$

$$x \qquad\qquad 10gm$$

$$x = \frac{10\times3\times46}{2\times63} = \frac{1380}{126} = 10.95\ gm(NO_2)$$

$$P\,V \;=\; n\,R\,T$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(10.95/46)\times(0.0821)\times298.15}{(103/101.325)} = 5.732\ L = 5732\ cm^3$$

26- قارن بين معدلات تدفق He و Ne ، أي من الغازين أسرع ، وبكم مرّة ؟

الحـــل :

$$\frac{r_{He}}{r_{Ne}} = \sqrt{d_{Ne}/d_{He}} = \sqrt{M_{Ne}/M_{He}} = \sqrt{20/4} = \sqrt{5} = 2.36$$

∴ الهليوم أسرع بمقدار 2.36 مرة $\Rightarrow \quad r_{He} = 2.36\ r_{Ne}$

27- إذا كان متوسط سرعة جزيئات CH_4 عند درجة حرارة معينة يساوي 1600 km/h ، فكم سيكون متوسط سرعة جزيئات CO_2 عند درجة الحرارة نفسها؟

الحـــــل :

$$r_{CH_4} / r_{CO_2} = \sqrt{M_{CO_2} / M_{CH_4}}$$
$$1600 / r_{CO_2} = \sqrt{44/16} = 1.658$$
$$r_{CO_2} = \frac{1600}{1.658} = 969.84 \text{ km/h}$$

28- أي غاز سيتدفق أكثر الميثان CH_4 أم أول أكسيد الكربون (CO) وما هـــي المعدلات النسبية لسرعتي تدفقهما .

الحـــــل :

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

$$\frac{r_{CH_4}}{r_{CO}} = \sqrt{\frac{d_{CO}}{d_{CH_4}}} = \sqrt{\frac{M_{CO}}{M_{CH_4}}} = \sqrt{\frac{28}{16}} = 1.32$$

إن سرعة تدفق الميثان أكبر بمقدار 1.32 مرّة من سرعة تدفق CO .

29- عند شروط قياسية وجد أن 2.4 لتر من الكلور تزن 7.1 جرام ، في حين نجد أن 6.72 لتر من الهيدروجين تزن 0.6 جرام .

احسب كثافة كل غاز ، ثم بين أي منهما أسرع نفاذاً وبكم مرة ؟ .

الحـــــل :

$$d_{Cl_2} = \frac{7.1}{2.4} = 2.96 \text{gm/L} \; ; \; d_{H_2} = \frac{0.60}{6.72} = 0.0893 \text{gm/L}$$

$$\frac{r_{Cl_2}}{r_{H_2}} = \sqrt{\frac{d_{H_2}}{d_{Cl_2}}} = \sqrt{\frac{0.0893}{2.969}} = 0.173$$

$$r_{H_2} = 5.76 . r_{Cl_2}$$

∴ الهيدروجين أسرع نفاذاً بمقدار 5.76 مرّة من الكلور .

مسائل غير محلولة مع أجوبتها حول الغازات

1- عينة من غاز الآرغون حجمها 525 mL سخنت من الدرجة $21\,^{o}C$ إلى الدرجة $85\,^{o}C$ ، رافق ذلك تغير في حجمها إلى 585 mL وأصبح ضغطها 795 torr ماهي قيمة الضغط الأولي للعينة ؟ .

ج : 727.5 torr .

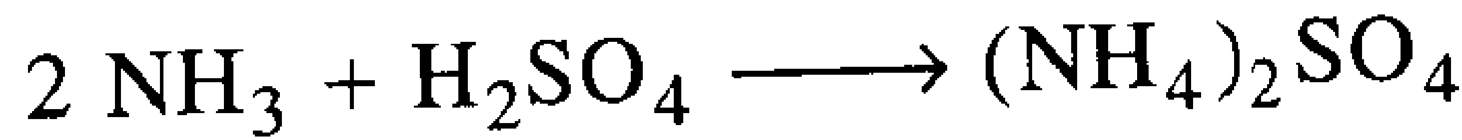
2- وعاء حجمه 1.0 liter مملوء بالهيدروجين درجة حرارته $20\,^{o}C$ وضغطه 740 mmHg فُرّغ بواسطة مضخة حتى أصبح ضغطه 1.0×10^{-4} mmHg ، كم جزيئة فُرّغت من الوعاء ؟ .

ج : $\Delta n=244.06.10^{20}$ molecules .

3- أسطوانة مملوءة بالهيدروجين حجمها 855 mL وضغطها 115 atm ، ودرجة حرارتها $26\,^{o}C$. تستخدم لتغذية التفاعلات الكيميائية بالهيدروجين وقد وجد أن ضغط الهيدروجين في الأسطوانة انخفض إلى النصف بعد التفاعل مع العلم أن درجة حرارة الأسطوانة بقيت ثابتة ، كم مولاً سحب من الأسطوانة وكم جراماً بقي فيها ؟ .

ج : n = 2 mol ، m = 4 gm .

4- تتحول الأمونيا إلى كبريتات الأمونيوم وفقاً للتفاعل التالي :



$$2\,NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

آ- ماهو حجم الأمونيا اللازم لإنتاج 225 kg من كبريتات الأمونيوم عند الشروط القياسية ؟ .

ب- كم مولاً من حمض الكبريتيك يلزم لإنتاج الكمية المطلوبة ؟ .

جـ- إذا كان تركيز حمض الكبريتيك 6.0 gm/L فما هو حجم محلول حمض الكبريتيك اللازم بوحدة اللتر ؟ .

ج : أ) 76451.2 liter ب) 1704.5 mole جـ) 284.08 liter

5- عينة من مادة غازية كتلتها 3.62 gm ، أعطت عند تفككها 2.172 gm من الأكسجين و 1.448 gm من الكبريت ، إذا علمت أن هذه العينة قد شغلت قبل تفككها حجماً قدره 1120 ml عند ضغط 750 torr ودرجة حرارة $25\,^{o}C$

آ- ماهي النسبة المئوية لمكونات هذه المادة ؟ .

ب- ماهي الصيغة الأولية لهذه المادة ؟ .

جـ- ماهي الصيغة الجزيئية لهذه المادة ؟ .

ج : آ) S 40 % ، O_2 60 %   ب) $(SO_3)_n$ جـ) SO_3

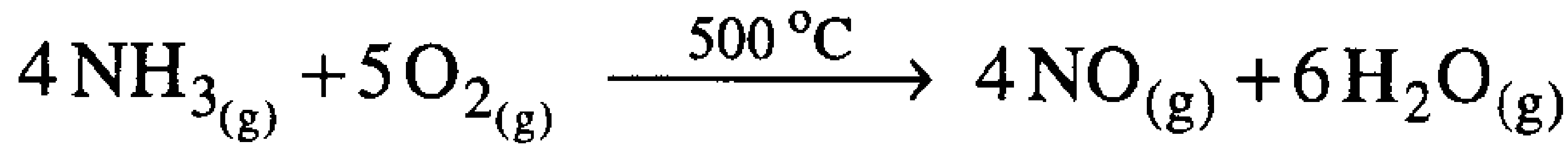
6- عُين معدل تدفق غاز مجهول (x) فوجد أنه يساوي 2.42 مرة أسرع من معدل تدفق غاز الأمونيا ، فماهي الكتلة المولية التقريبية للغاز المجهول ؟ .

ج : $M_x = 2.9 gm/mol$.

7- احسب الحد الأقصى لحجم ثنائي أكسيد الكربون عند درجة الحرارة $48\,^{o}C$ وضغط 200 KPa التي يمكن إنتاجها من تفاعل $500\ cm^3$ من CO عند الضغط 205 KPa ودرجة حرارة $15\,^{o}C$ مع $500\ cm^3$ من O_2 عند الضغط 210 KPa ودرجة حرارة $0\,^{o}C$.

ج : $V_{CO_2} = 571.22\ cm^3$.

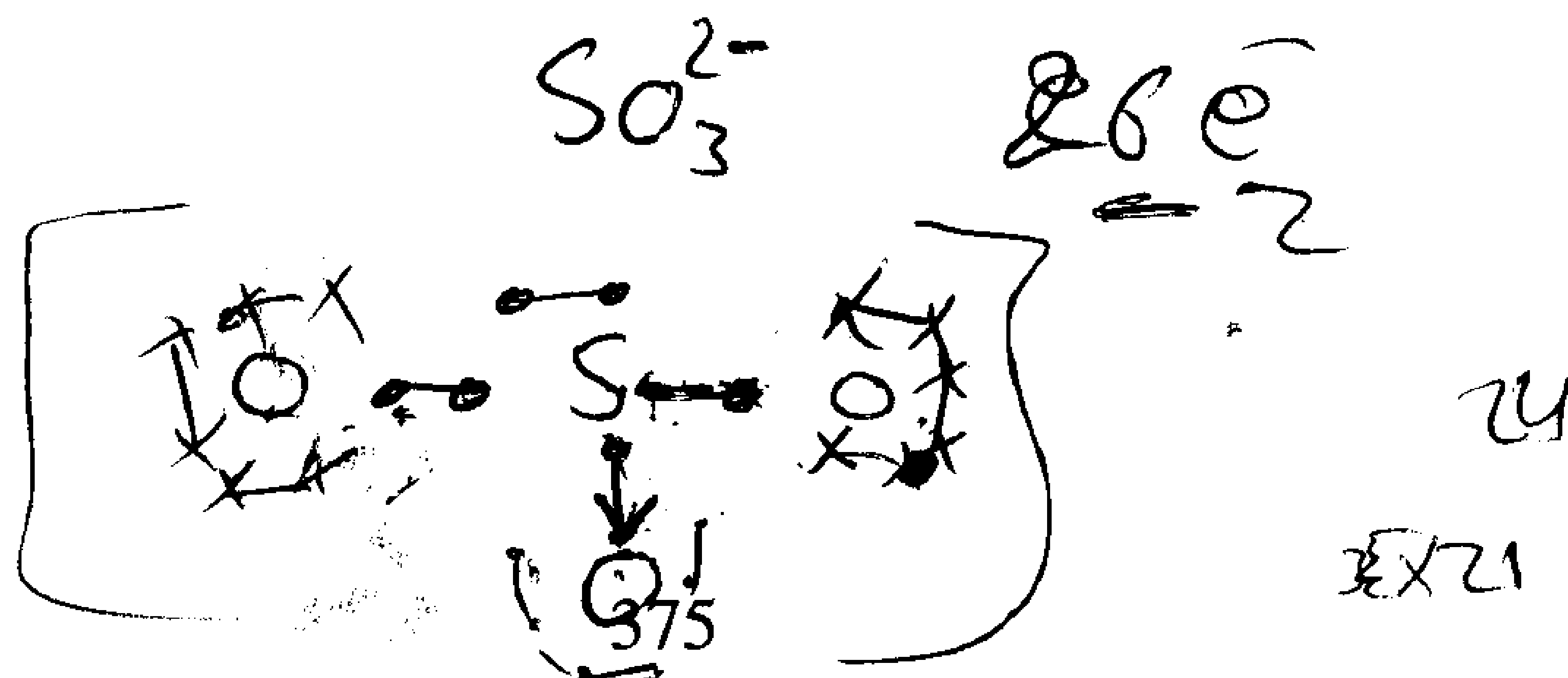
8- من التفاعلات الهامة في إنتاج الأسمدة النيتروجينية أكسدة الأمونيا وفق التفاعل



$$4NH_{3(g)} + 5O_{2(g)} \xrightarrow{500\,^{o}C} 4NO_{(g)} + 6H_2O_{(g)}$$

كم لتراً من O_2 مقاسه عند درجة حرارة $25\,^{o}C$ وضغط 90.7 KPa تلزم لإنتاج 100 liter من NO عند درجة الحرارة $500\,^{o}C$ والضغط 100.0 KPa

ج : $V = 53.13$ liter .



9- قام أحد الطلبة بتجميع $35.0\ cm^3$ من O_2 فوق الماء عند درجة حرارة $25\ ^oC$ وضغط إجمالي مقداره 99.3 KPa من تحلل (تفكك) عينة كتلتها 0.250 gm تحتوي على مزيج من $(KClO_3+KCl)$ و التفاعل الذي أنتج الأكسجين هو :



$$2KClO_3 \xrightarrow{\Delta} 2KCl + 3O_2$$

آ- كم مولاً من O_2 تم جمعها ؟

ب- كم جراماً من $KClO_3$ تحللت ؟

ج- ما النسبة المئوية الوزنية لمادة $KClO_3$ ؟

ج : آ) 1.3565×10^{-3} mol   ب) 0.1108 gm   جـ) 44.2 %

10- ليكن التفاعل التالي :



$$4\ Al + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ Al_2O_3$$

آ) ماهو وزن أكسيد الألمنيوم الناتج من تفاعل 1.0 mol من الألمنيوم ؟

ب) كم متراً مكعباً من الأكسجين يلزم لتفاعل 1.0 mol من الألمنيوم عند شروط القياسية (STP) ؟

جـ) إذا تفاعل 10.0 kg من الألمنيوم مع $7.0\ m^3$ من الأكسجين عند الشروط القياسية (STP) ؟ فما هو وزن أكسيد الألمنيوم الممكن تكونه ، و ما مقدار كمية المادة الزائدة ؟

ج : آ) 51 gm   ب) $0.0168\ m^3$ ج) 18.89 Kg (Al_2O_3)
والزيادة هي 1.105 kg (O_2) .

11 – مزج خليط من غاز الهيدروجين مع الأكسجين بنسبة مولية $\frac{3}{4}$ فُجِّـــر فــي مسعر حراري مجهز بتماس كهربائي ، حجمه 125 mL والضغط الكلــي للمزيــج الغازي فيه قبل التفجير يساوي 2.13 atm عند الدرجــة $25.0\ ^{o}C$. بفــرض أن تفاعل تكون الماء قد رافقه تفاعل أحد مكونات المزيج تماماً. عين المادة المحــــددة والزائدة وقيمة الزيادة بالمول والجرام .

ج :المادة المحددة الهيدروجين والمادة الزائدة الأكسجين

قيمة الزيادة بالمول 1.554×10^{-3} mol. بالجرام 49.73×10^{-3} gm

12– وعاء حجمه 2.0 liter يحتوي على غاز الـــهيدروجين ضغطـــه 3.0 atm ، أضيف إليه 300 mL من غاز النيتروجين ضغطــــه 28 Psi و (0.1 mol) مــن الأكسجين ، و (2.0 liter) من غاز SO_2 ضغطه 200 KPa .

احسب الضغط الجزئي لكل غاز في المزيج ، و احسب الضغط الكلي (الغازات كلها مقاسة عند الدرجة 0 °C)

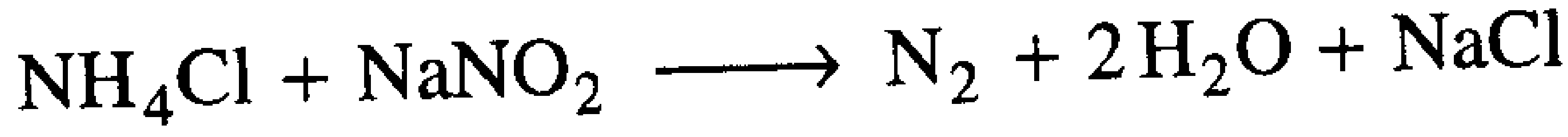
ج : $P_{H_2} = 3.0 \ \text{atm} \ ; \ P_{O_2} = 1.12 \ \text{atm} \ ; \ P_{SO_2} = 1.974 \ \text{atm}$

$P_{N_2} = 0.2857 \ \text{atm} \ ; \ P_{tot} = 6.38 \ \text{atm}$

13– بفرض أن 1.0 liter من الأكسجين الجاف قرقر خلال الماء وَجُمِـــع في قارورة مستلقاة فوق الماء عند نفس الضغط ودرجة الحرارة . هل حجم الغاز الناتج أكبر أم أصغر أم يساوي (1.0 liter) أشرح ذلك بوضوح ؟

ج : الحجم الناتج أكبر بسبب مرافقة بخار الماء للأكسجين .

14-عندما يسخن محلول نتريت الصوديوم $NaNO_2$ مع كمية فائضة من كلوريد الأمونيوم ، يتم التفاعل التالي :



$$NH_4Cl + NaNO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O + NaCl$$

وجد أن حجم الغاز المنطلق يساوي 143 mL مقاساً فوق الماء عند الدرجة $22\ ^oC$ والضغط 740. mmHg . احسب وزن نتريت الصوديوم في المحلول الأصلي؟

ج : $Wt_{NaNO_2} = 0.386 gm$ (كتلة نيتريت الصوديوم) .

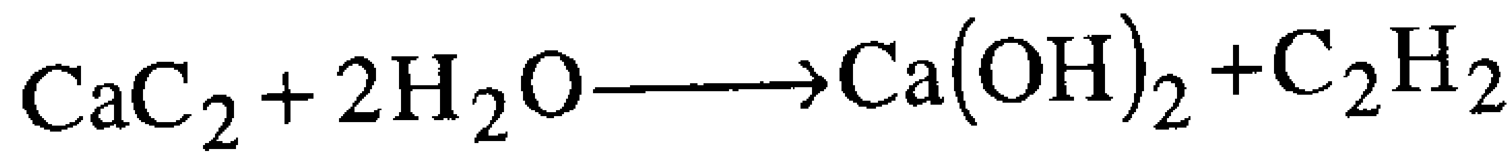
15- وجد أن غاز الهيليوم ينتشر (ينفذ) أسرع بمرتين من غاز x ، ما هو الوزن الجزيئي للغاز x ؟

ج: $M_x = 16\, gm/mol$.

16- سرعة نفاذ الهيدروجيين بالنسبة لغاز آخر ثنائي الذرة هي : $(1:\sqrt{19})$.
ماهي الصيغة الكيميائية لهذا العنصر ؟

ج : الفلور F_2

17-إن إحدى طرق تكوين الإستيلين صناعياً الذي يعد مادة أساسية لتصنيع الأدوية والأصبغة والبلاستيك ، تتم بإضافة الماء إلى كربيد الكالسيوم وفق التفاعل :



$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

أ) حدد بإختبار بسيط كفاءة العملية وذلك من أجل تحول 100 gm من CaC_2 إلى استيلين وماهي الإنتاجية النظرية للإستيلين بوحدة المول وبوحدة اللتر عند (STP) ؟ .

ب) لتصنيع كمية من الأستيلين قدرها $(1.0\times10^6\ liter)$ عند الشروط القياسية بالطريقة نفسها . ماهي كمية CaC_2 اللازمة لتصنيع الكمية المذكورة بوحدة المول وبوحدة الكيلو جرام ؟

ج : آ) C_2H_2 at STP $\left.\begin{matrix} 1.5625\ mol \\ 35.04\ L \end{matrix}\right\}$

ب) 44591.865 مول من CaC_2 ، 2853.88 kg من CaC_2

18- عينة من غاز مثالي كتلها 1.62 gm تشغل حجماً قدره 941 ml عند ضغط 748 torr ودرجة حرارة 20 °C . وجد بعد تفكك المادة أنها تحتوي على (1.389 gm) من الكربون و (0.2314 gm) من الهيدروجين ؟ .

آ – ما هي النسبة المئوية لمكونات هذه المادة ؟

ب – حدد الصيغة الأولية لهذه المادة ؟

جـ – حدد الصيغة الجزيئية لهذه المادة ؟

ج : آ) 14.26 % H , 85.74 % C ،

ب) $(CH_2)_n$.

جـ) $(CH_2)_3$.

الباب العاشر

الكيمياء الحرارية والديناميكا الحرارية

Thermochemistry & Thermodynamics

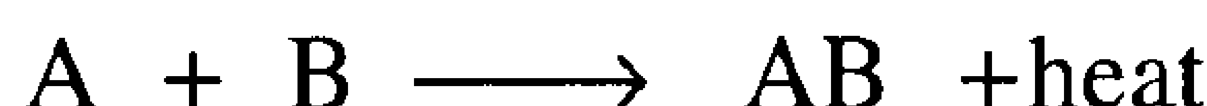
مقدمة :

المعادلـــة الكيميائية الموزونة التي درسناها حتى الآن ليست مكتملة الصـــــورة لأنها تعطي فقــط معلومـــات عن نوعية وعـــــدد مـــولات المــــــواد المتفاعلـــة والناتجة،وحيث إن هناك طاقة لابد وأن تمتص لتكسير بعض الروابط بين الـــذرات في جزيئات وأيونات المواد المتفاعلة وطاقة لابد وأن تنطلق عندما تتكون الروابـــط المختلفة لإنتاج نواتج التفاعل وهذا ما سندرسه في الكيمياء الحرارية وهي إحـــــدى فروع الكيمياء التي تختص بالتغيرات الحرارية المصاحبة للتفاعلات الكيميائيـــة أو التغيرات الفيزيائية وذلك بقياس كمية الحرارة المنطلقة أو الممتصة ومعرفة طبيعـة هذه المتغيرات.

وترتبط الكيمياء الحرارية ارتباطاً وثيقا بفرع الترموديناميكا الكيميائيـــة والـــذي يختص بإيجاد العلاقة بين كمية الحرارة كإحدى أنواع الطاقـــة والشـــغل وكذلـــك الأنواع الأخرى وارتباط ذلك بحالات الاتزان في التفاعلات الكيميائية أو التغـــيرات الفيزيائية ووفقا لذلك يمكن تقسيم التفاعلات في الكيمياء الحرارية إلى قسمين

تفاعلات طاردة للحرارة: Exothermic reactions:

وهي التفاعلات التي يصاحبها انطلاق حرارة إلى الوسط المحيط ويمكن تمثيلـها على الوجه التالي:

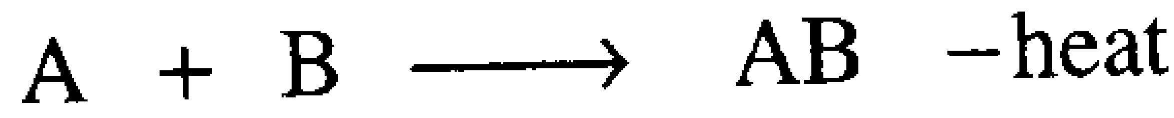


$$A + B \longrightarrow AB + heat$$

وكمثال احتراق الفحم أو أي غاز هيدروكربوني وعادة ما يصحبه ازدياد فـــي درجة حرارة المحيط

تفاعلات ماصة للحرارة: Endothermic reactions:

وهي التفاعلات التي يصاحبها امتصاص حرارة من الوسط المحيط ويمكن تمثيلها على الوجه التالي



$$A + B \longrightarrow AB \ -heat$$

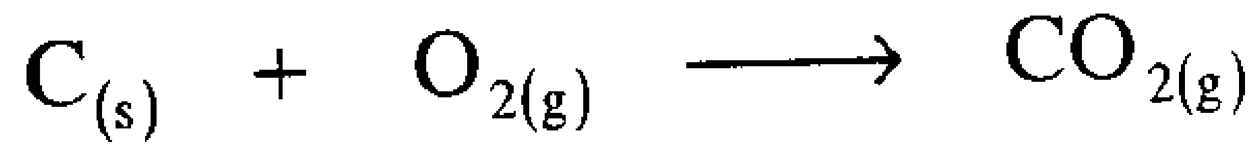


$$A + B + heat \longrightarrow AB$$

وكمثال ذوبان قطعة من الثلج وعادة ما يصحبه انخفاض في درجة حرارة المحيط.

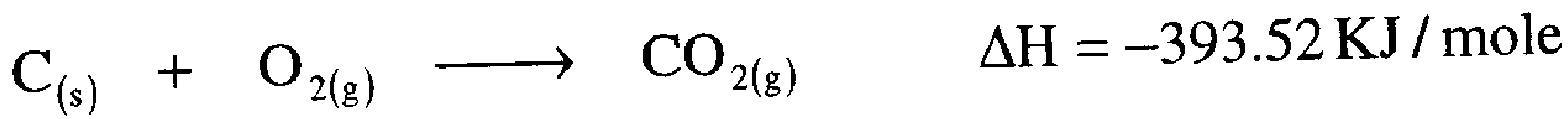
المعادلة التيرموكيميائية: Thermochemical Equation:

في التفاعل الآتي



$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$$

المعادلة الموضحة أعلاه معادلة كيميائية موزونة لتفاعل الكربون مع الأكسجين لإنتاج ثاني أكسيد الكربون ولكن هذا التفاعل عادة لا يقصد به إنتاج ثاني أكسيد الكربون $CO_{2(g)}$ ولكن الأهم من ذلك هو الطاقة المنطلقة التي تستخدم في الطهي والتدفئة والصناعة وغيرها وتكون المعادلة الترموكيميائية مكتملة كالآتي:



$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -393.52\ KJ/mole$$

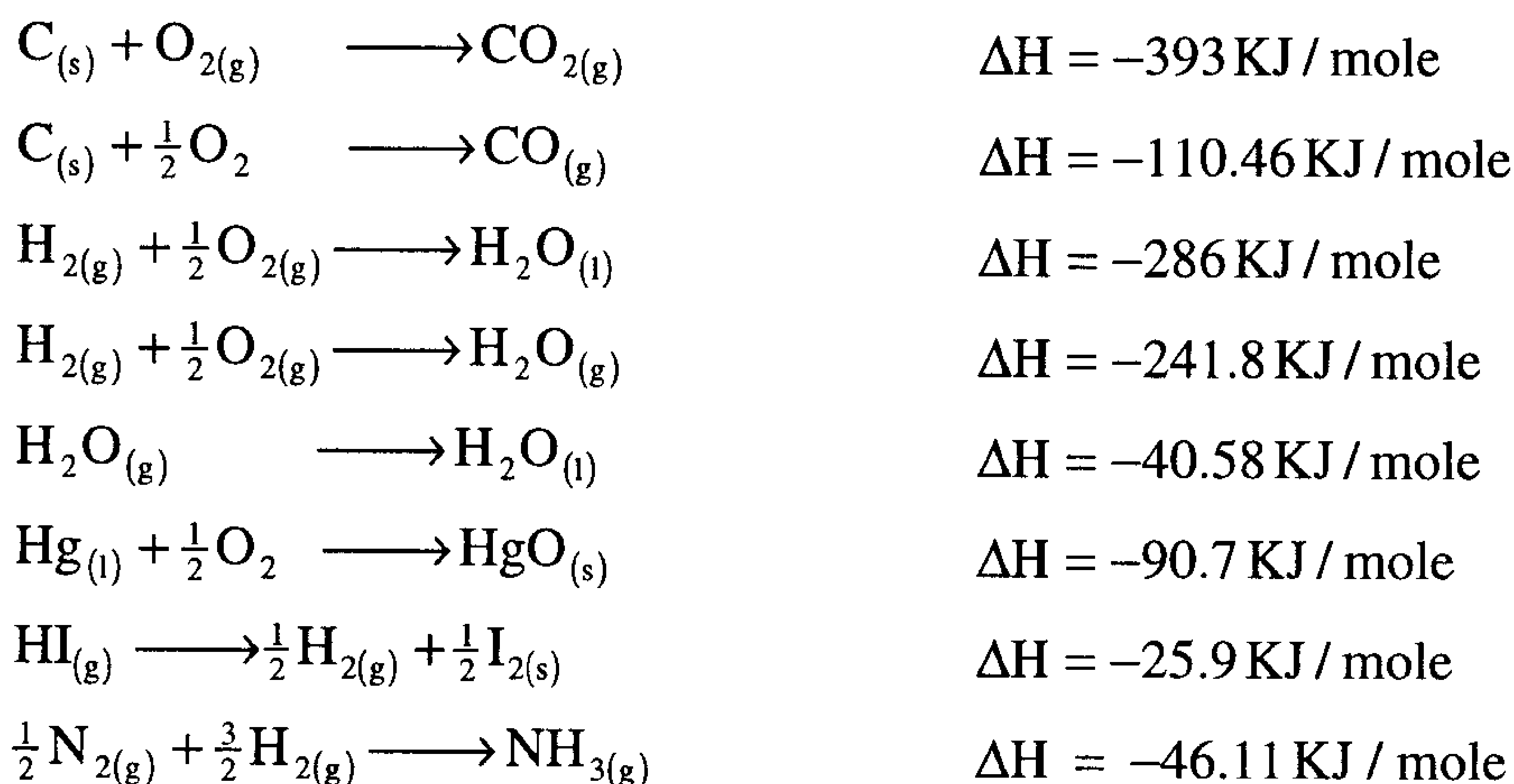
أي أنه تنطلق طاقة قدرها 393.52 كيلو جول عند احتراق 1 مول من الفحم (12جم) مع كمية كافية من الأكسجين لإنتاج 1 مول من ثاني أكسيد الكربون $CO_{2(g)}$ والإشارة السالبة تعني انطلاق طاقة والموجبة تعني امتصاص طاقة وفي هذه المعادلة الترموكيميائية بالإضافة إلى تحديد الأثر الحراري على يمين المعادلة لكون التفاعل طارداً أو ماصاً للحرارة فإنه يتوجب أن نشير إلى الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والناتجة وذلك لأهميتها في تحديد القيمة الحرارية لهذه المواد وذلك بوضعها كدليل عند أسفل ويمين رمز العنصر أو المركب وتستخدم الرموز التالية للدلالة على الحالة الفيزيائية للعناصر والمواد المتفاعلة والناتجة.



$$s = (solid) \quad \& \quad l = (liquid) \quad \& \quad g = (gas)$$

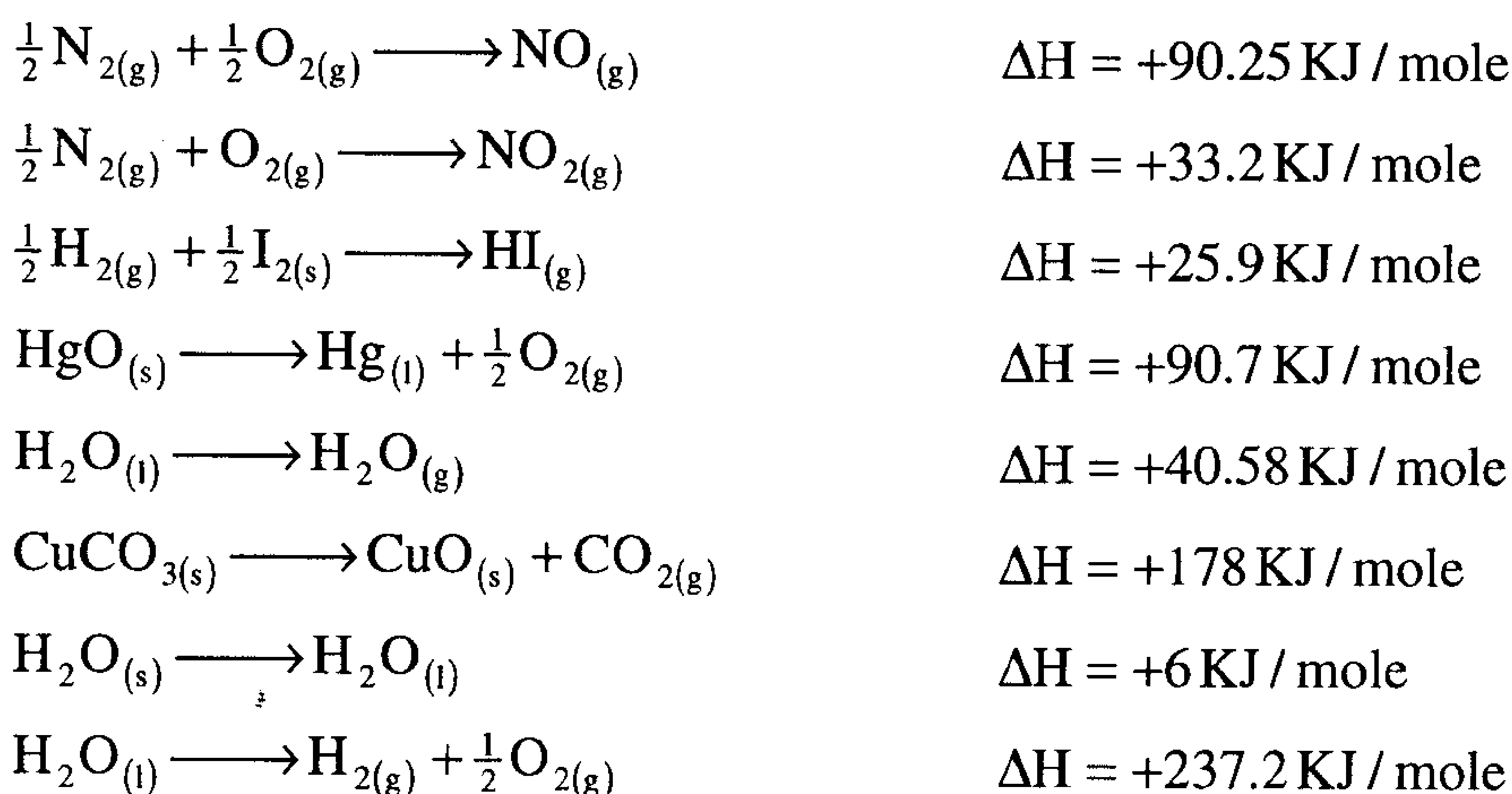
وتخضع المعادلة الترموكيميائية لكل العمليات الجبرية المعروفة ضرب، قسمة،جمع،طرح وعندما تنقلب المعادلة نضربها $\times(-1)$ حيث إشارة ΔH & ΔE

وكأمثلة للتفاعلات الطاردة للحرارة



$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -393\,KJ/mole$$
$$C_{(s)} + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_{(g)} \qquad \Delta H = -110.46\,KJ/mole$$
$$H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = -286\,KJ/mole$$
$$H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H = -241.8\,KJ/mole$$
$$H_2O_{(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = -40.58\,KJ/mole$$
$$Hg_{(l)} + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow HgO_{(s)} \qquad \Delta H = -90.7\,KJ/mole$$
$$HI_{(g)} \longrightarrow \tfrac{1}{2}H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}I_{2(s)} \qquad \Delta H = -25.9\,KJ/mole$$
$$\tfrac{1}{2}N_{2(g)} + \tfrac{3}{2}H_{2(g)} \longrightarrow NH_{3(g)} \qquad \Delta H = -46.11\,KJ/mole$$

وكأمثلة للتفاعلات الماصة للحرارة



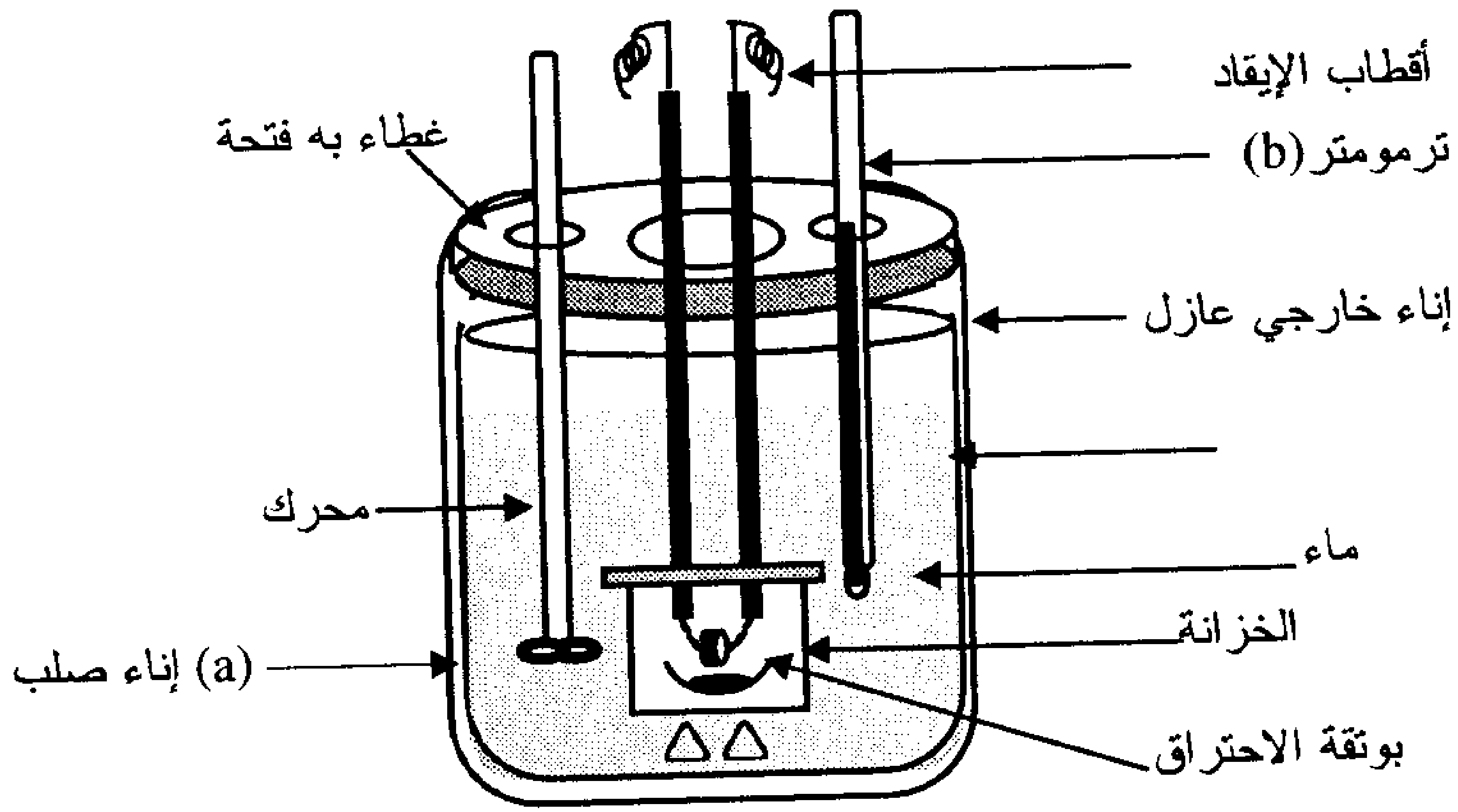
$$\tfrac{1}{2}N_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow NO_{(g)} \qquad \Delta H = +90.25\,KJ/mole$$
$$\tfrac{1}{2}N_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow NO_{2(g)} \qquad \Delta H = +33.2\,KJ/mole$$
$$\tfrac{1}{2}H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}I_{2(s)} \longrightarrow HI_{(g)} \qquad \Delta H = +25.9\,KJ/mole$$
$$HgO_{(s)} \longrightarrow Hg_{(l)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \qquad \Delta H = +90.7\,KJ/mole$$
$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H = +40.58\,KJ/mole$$
$$CuCO_{3(s)} \longrightarrow CuO_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad \Delta H = +178\,KJ/mole$$
$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = +6\,KJ/mole$$
$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \qquad \Delta H = +237.2\,KJ/mole$$

وفي الواقع نجد أن أغلب التفاعلات الكيميائية هي تفاعلات طاردة للحرارة وقليل جداً منها ما هو ماص للحرارة ونجد أيضا أن المركبات الطاردة للحرارة تكون ثابتة عند درجات الحرارة العادية ولا تتحلل إلا عند درجات الحرارة المرتفعة

جداً، أما المركبات الماصة للحرارة فهي غير ثابتة وتتحلل بسرعة في الظروف العادية وتزداد درجة ثباتها عند درجات الحرارة المرتفعة.

تعيين حرارة التفاعل بواسطة المسعر الحراري (Bomb Calorimeter)

يتم تعيين حرارة التفاعل سواء طاردة للحرارة أو ماصا لها بواسطة جهاز يسمى المسعر الحراري،شكل (1−10) ويتكون من إناء من الصلب القوي (a) حيث يحدث فيه التفاعل مغمورا في كمية ثابتة من الماء،والمسعر كله معزول حرارياً بحيث الحرارة لا يمكن فقدها للمحيط أو اكتسابها من المحيط.



شكل (1− 10) المسعر ذو الخزانة (Bomb Calorimeter)

فإذا كان التفاعل طاردا للحرارة فإن الحرارة المنطلقة لا يمكن أن تفقد خارج النظام ولكنها تمتص بالماء ومن ثم ترتفع درجة حرارته كما تظهر في الترمومتر (b) والعكس صحيح إذا كان التفاعل ماصا للحرارة فإن درجة الحرارة تنخفض بالإضافة إلى الحرارة الممتصة بالماء فإن هناك جزءا آخر من الحرارة ستمتص بواسطة إناء الصلب (a)،ويمكن قياسها قبل إجراء التجربة بإحراق كمية من مادة معلوم حرارة احتراقها وتقاس الزيادة في درجة حرارة الترمومتر وتحسب من ذلك

كمية الحرارة بالجول الذي تسببت في هذا الارتفاع ومنها نعلم السـعة الحرارية للمسعر وتستخدم باستمرار كقيمة ثابتة تضاف إلى كمية الحرارة الممتصة بالماء.

مثال تم إحراق 0.1 جرام من الألومنيوم (Al) مع زيادة من الأكسجين في مسعر حراري فإذا كانت كمية الماء في المسعر هي 500جم وارتفعت درجة حرارته من 20.58°C إلى 22.02°C والسعة الحرارية للمسعر 62.8 J/C. احسب الحرارة المنطلقة من الاحتراق لكل مول من الألومنيوم .

كمية الحرارة المفقودة = كمية الحرارة المكتسبة

كمية الحرارة المنطلقة من 0.1 جرام من الألومنيوم = كمية الحرارة الممتصة بالماء + كمية الحرارة الممتصة بالمسعر

$$= m\,C_w\,\Delta T + C \times \Delta T$$

$$= 500\text{gm} \times \frac{4.184\text{J}}{\text{gm}^{\circ}\text{C}} \times 1.44^{\circ}\text{C} + 62.8\frac{\text{J}}{^{\circ}\text{C}} \times 1.44^{\circ}\text{C}$$

$$3102.91\,\text{Joule}/0.1\,\text{Al} = 3012.48 + 90.43$$

كمية الحرارة المنطلقة من الاحتراق لكل 1 مول من الألومنيوم

$$= \frac{3102.91\text{J}}{0.1\text{gmAl}} \times \frac{27\text{gm}}{1\text{moleAl}} = 837785.7\,\text{J} = 837.8\,\text{KJ/mole}$$

حرارة التفاعل: Heat Of Reaction (ΔH):

تعرف الزيادة في القابلية التفاعل أو التغير الحراري النـاتج حينما يجري التفاعل تحت ضغط ثابت باسـم حـرارة التفـاعل ولـهذا يشـار إليـها عـادة بالرمز (ΔH_r) .

أما إذا كـان التغير الحـراري يصـاحب عملية فيزيائية مثل تغير الحالة من الحـالة السائلة إلى الحـالة الغازية أو عملية ذوبان مـادة أو عمليـة تخفيف محلول فإن الاسم الذي يطلق عليه يتغير حسب نـوع التغير الفيزيـائي مثل

حـــرارة التبخـــير (Heat Of Vaporization)،حـــرارة الذوبـــان (Heat Of Solution) أو حرارة التخفيف (Heat Of Dilution) وهكذا ...

وإذا كتبت حرارة التفاعل هكذا (ΔH_r°) أي توضع دائرة صغيرة أعلاه فـــهذا يدل على أنها ((حرارة التفاعل القياسية – Standard Heat Of Reaction)) أي أن كلاً من المواد الداخلة في التفاعل والناتجة منه توجد في حالاتها القياسية عنـــد درجة حرارة محددة وللمواد الصلبة والسائلة تكون حالاتها القياسية هي المادة النقية الأكثر ثباتاً عند ضغط قدره 1.0 جو وبالنسبة للغازات تكون الحالات القياسية هـــي الغاز المثالي تحت ضغط جوي قدره 1.0 جو . وفي جميع الحالات تـــم الاتفـــاق على اعتبار أن درجة $25\ C^\circ$ درجة الحرارة المستخدمة في الحالات القياسية .

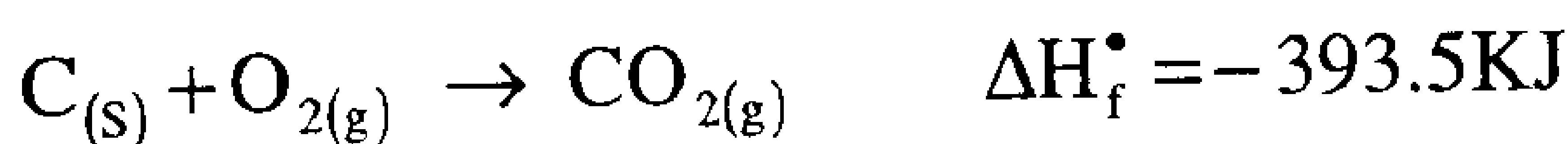
أنواع حرارة التفاعل: Types of Heat of Reaction:

تتخذ حرارة التفاعل (ΔH_r) أو حرارة التفـــاعل القياســـية (ΔH_r°) مســـميات مختلفة حسب نوع التفاعل وأهم هذه الأنواع

1. حرارة التكوين Standard Heat of Formation
2. حرارة الاحتراق Standard Heat of Combustion
3. حرارة التعادل Standard Heat of Neutralization

1 – حرارة التكوين القياسية Standard Heat of Formation (ΔH_f°)

تـــعرف حرارة التكوين لمركب ((أو حرارة التكوين القياســـية)) وسنســـتخدم التعبيرين بمعنى واحد من الآن بأنها التغير الحادث في انثالبية التفاعل (ΔH) عنـــد تكوين 1.0 مول من المركب من عناصره الأصلية تحت الظروف القياسية . فمثـــلا في تفاعل تكوين ثاني أكسيد الكربون من الكربون والأكسجين :

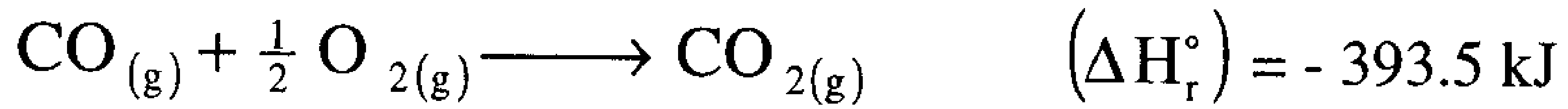


$$C_{(S)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_f^\circ = -393.5KJ$$

يتكون 1.0 مول من غاز ثاني أكسيد الكربون من عناصره الأصلية تحت الظروف القياسية الكربون النقي الصلب الجرافيتي وغاز الأكسجين تحت ضغط قدره 1.0 جو ودرجة حرارة $25\ C^\circ$ وتنطلق كمية من الحرارة قدرها 393.5 kJ .

إذاً تكون حرارة تكوين ثاني أكسيد الكربون القياسية $(\Delta H^\circ_f) = -393.5\ kJ$

. أما في التفاعل :



$$CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad (\Delta H^\circ_r) = -393.5\ kJ$$

فإن الكمية المذكورة في المعادلة تمثل حرارة تفاعل أول أكسيد الكربون مع الأكسجين ولكنها تمثل حرارة تكوين ثاني أكسيد الكربون لأننا لم نبدأ بالعناصر الأصلية وهي الكربون والأكسجين.

إن الانثالبية المطلقة للمواد Absolute Enthalpy غير معروفة ولكن يمكننا الحصول على قيمة نسبية للانثالبية (حرارة تكوين) أي مادة وذلك باختيار مرجع لقياس هذه الكمية من الحرارة ولقد اتفق عالمياً على اعتبار حرارة تكوين العناصر في حالاتها القياسية (ΔH°_f) = صفراً وبذا يكون قد تحدد المرجع لقياس الانثالبية . فحرارة تكوين العناصر الآتية $O_{2(g)}, H_{2(g)}, N_{2(g)}$ في حالاتها القياسية (غاز ، ضغط = 1.0 جو ودرجة الحرارة $25^\circ C$ بحكم العرف= صفراً) وكذلك (ΔH°_f) للكربون الصلب الجرافيتي (C) = صفراً لأن الجرافيت هو صورة الكربون الصلب الأكثر ثباتاً . أما (ΔH°_f) للكربون الصلب الماسي فلا تساوي صفراً وتساوي 1.88 kJ لأن الماس ليس الصورة الثابتة للكربون . وعليه يمكن القول بأن التفاعلات الكيميائية والتي يتكون فيها المركب من عناصره الأصلية تكون $(\Delta H^\circ_r) = (\Delta H^\circ_f)$.

وحيث إن (ΔH) بوجه عام هي الفرق بين انثالبية المواد الناتجة و انثالبية المواد المتفاعلة فيكون :

$$(\Delta H) = \sum H_{\text{نواتج}} - \sum H_{\text{متفاعل}} \quad ....\ (1)$$

وترمز العلامة $\sum$ إلى حاصل جمع أي أن القانون العام لحساب حرارة التفاعل هو:

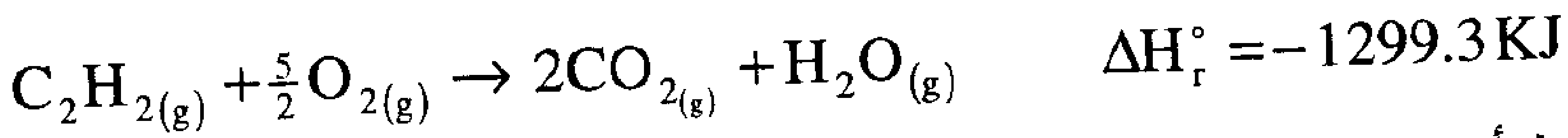
حرارة التفاعل = مجموع حرارات تكوين المواد الناتجة من التفاعل- مجموع حرارات تكوين المواد الداخلة في التفاعل

$\Delta H_r = \sum \Delta H_f^\circ$ للمواد الناتجة - $\sum \Delta H_f^\circ$ للمواد المتفاعلة

ونجد في الجدول رقم (1 - 10) بعض قيم حرارة تكوين المواد بوحدة (KJ/mole) مقاسة عند درجة حرارة $25\,C^\circ$.

2. حرارة الاحتراق Heat of Combustion

تعرف حرارة الاحتراق لمادة بأنها كمية الحرارة المنطلقة أو هي التغير في أنثالبية التفاعل (ΔH_r°) حينما يحترق 1.0 مول من المركب أو 1.0 جم ذرة من عنصر احتراقا كاملاً في كمية وافرة من الأكسجين. ونجد آن جميع المركبات العضوية إذا احترقت في غاز الأكسجين تعطي غاز ثُاني أكسيد الكربون والماء وكمثال لذلك احتراق الاستيلين في الأكسجين كما هو موضح بالمعادلة التالية:-

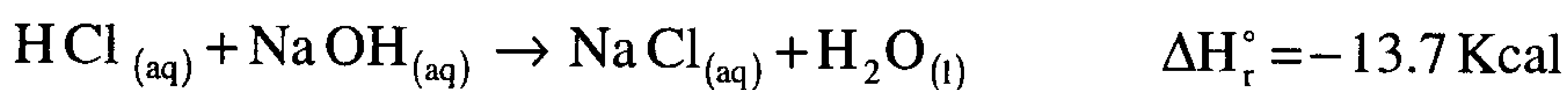


$$C_2H_{2(g)} + \tfrac{5}{2}O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + H_2O_{(g)} \qquad \Delta H_r^\circ = -1299.3\,KJ$$

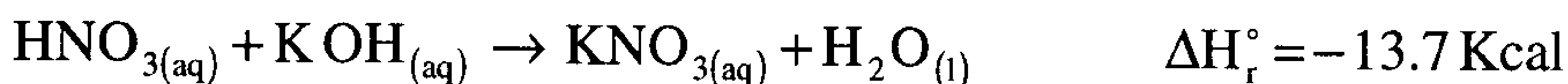
ويلاحظ أن جميع عمليات الاحتراق تكون مصحوبة بانطلاق في الحرارة.

3. حرارة التعادل Heat of Neutralization

تعرف حرارة التعادل بأنها كمية الحرارة المنطلقة أو حينما يتعادل 1.0 جم مكافئ من حمض مع 1.0جم مكافئ من قلوي من محاليلها المائية المخففة. ويرمز للمحلول المائي المخفف بالرمز (aq) ولقد وجد أنه في حالة تعادل الأحماض القوية مثل (حمض الهيدروكلوريك – النيتريك – والكبريتيك) مع القواعد القوية مثل (هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم) فإن حرارة التعادل تكون مقداراً ثابتاً وتساوي 13.7 Kcal أو (57.3 KJ) ويتضح ذلك من الأمثلة التالية:-



$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^\circ_r = -13.7\,Kcal$$



$$HNO_{3(aq)} + KOH_{(aq)} \rightarrow KNO_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^\circ_r = -13.7\,Kcal$$

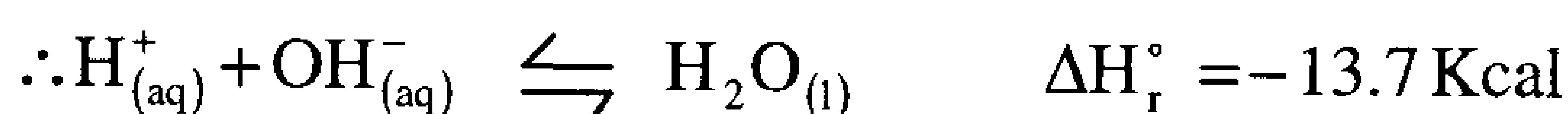
وفي المعادلتين السابقتين تكون قيمة حرارة التعادل أي كمية الحــرارة الناتجــة حين يتفاعل الوزن المكافئ للحمض مع الوزن المكافئ للقلوي مقداراً ثابتاً بصــوف النظر عن نوع الحمض أو القلوي. أما في حالة الأحماض الضعيفة (مثل حمـض الخليك) أو القواعد الضعيفة (مثل هيدروكسيد الأمونيــوم) فــإن حــرارة التعــادل لاتكون ثابتة وتعتمد قيمتها على نوع الحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفــة وفــي أغلب الحالات تكون أقل من 13.7 Kcal.

ويمكن تفسير هذه الظاهرة على أساس النظرية الأيونية (Ionic Theory) وتبعاً لهذه النظرية تكون الأحماض القوية والقواعد القوية الكتروليتات قويــة أي تتــأين تأيناً كاملاً في المحلول، أما الأحمــاض الضعيفــة والقواعــد الضعيفــة فتعتــبر الكتروليتات ضعيفة أي أنها تتأين تأيناً جزئياً (غير كامل) في المحلول وبكتابــة المعادلتين السابقتين في الصورة الأيونية نحصل على:-

في حالة تعادل حمض الهيدروكلوريك بهيدروأكسيد الصوديوم

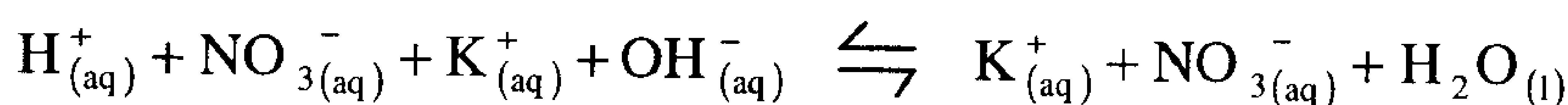


$$H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \; \Delta H^\circ_r = -13.7\,Kcal$$

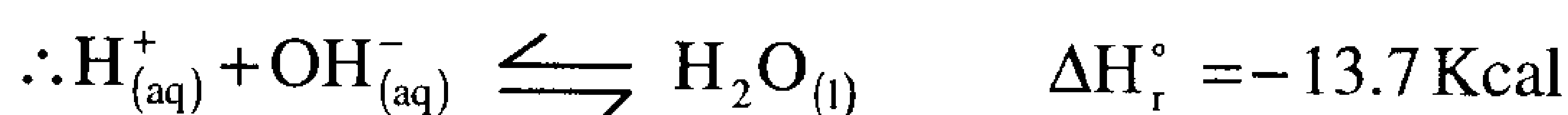


$$\therefore H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \leftrightharpoons H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^\circ_r = -13.7\,Kcal$$

وفي حالة تعادل حمض النيتريك بهيدروكسيد البوتاسيوم يكون التفاعل الأيوني على الوجه الآتي:-



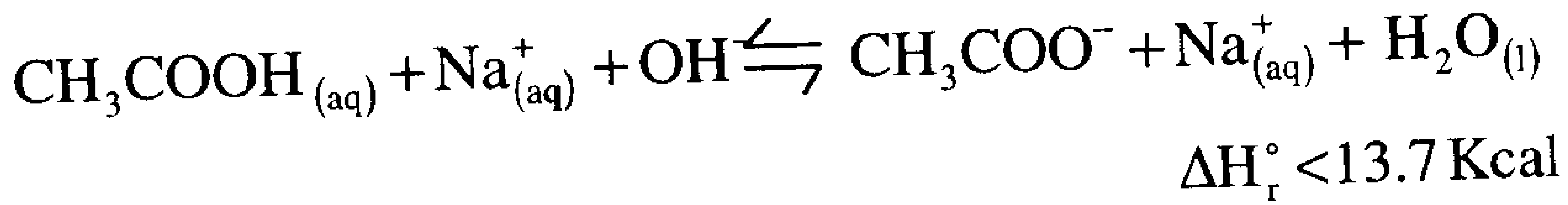
$$H^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)} + K^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \leftrightharpoons K^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$$



$$\therefore H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \leftrightharpoons H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^\circ_r = -13.7\,Kcal$$

ويتضح أنه في كلا الحالتين يكون التفاعل الأيوني الصافي النهائي واحداً وهــي اتحاد أيون الهيدروجين للحمض مع أيون الهيدروكسيل للقلوي لتكوين جزئي واحــد

من الماء. إذا من المتوقع أن تكون حرارة التعادل للأحماض والقواعد القوية مقداراً ثابتاً لأنها في جميع الحالات تمثل حرارة تكوين جزئ واحد من الماء من أيوناته. أما في حالة الأحماض والقواعد الضعيفة والتي لا تتأين تأيناً كاملاً في المحلول ويلزمها قدر معين من الطاقة لكي يتم تأينها يعرف باسم طاقة التأين (Ionization Energy) فإن هذا القدر يؤخذ من الطاقة الناتجة أثناء التعادل وبذلك تقل حرارة التعادل نفسها عن 13.7Kcal بمقدار الحرارة اللازمة لتأين الحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة ويكتب تفاعل تعادل حمض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم إلى الوجه التالي:-



$$CH_3COOH_{(aq)} + Na^+_{(aq)} + OH^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + Na^+_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

$$\Delta H^\circ_r < 13.7\ Kcal$$

جدول (1 -10) قيم حرارة التكوين المواد (ΔH_f^0) بوحدة (KJ/mole) مقاسة عند درجة 25° C .

المـــادة	(ΔH_f^0)	المـــادة	(ΔH_f^0)
$AgBr$ (s)	-99.5	H_2O (g)	-241.8
$AgCl$ (s)	-127.0	H_2O (l)	-285.8
AgI(s)	-62.4	H_2O_2 (l)	-187.6
Ag_2O(s)	-30.6	H_2S (g)	-20.1
Ag_2S(s)	-318	H_2SO_4 (l)	-811.3
Al_2O_3(s)	-1669.8	HgO (s)	-90.7
$BaCl_2$(s)	-860.1	HgS (s)	-58.2
$BaCO_3$(s)	-1218.8	KBr (s)	-392.2
BaO(s)	-558.1	KCl (s)	-435.9
$BaSO_4$(s)	-1465.2	$KClO_3$ (s)	-391.4
$CaCl_2$(s)	-795.0	KF (s)	-562.6
$CaCO_3$(s)	-1207.0	$MgCl_2$ (s)	-641.8
CaO (s)	-635.5	$MgCO_3$ (s)	-113
$Ca(OH)_2$(s)	-986.6	MgO (s)	-601.8
$CaSO_4$ (s)	-1432.7	$Mg(OH)_2$ (s)	-924.7
CCl_4 (l)	-139.5	$MgSO_4$ (s)	-1278.2
CH_4(g)	-74.8	MnO (s)	-384.9
$CHCl_3$(l)	-131.8	MnO_2 (s)	-519.7
CH_3OH (l)	-238.6	$NaCl$ (s)	-411.0
CO (g)	-110.5	NaF (s)	-569.0
CO_2 (g)	-393.5	$NaOH$ (S)	-426.7
C_6H_6 (l)	+8.99	NH_3 (g)	-46.2
C_2H_2 (g)	+226.7	NH_4Cl (s)	-315.4
C_2H_4 (g)	+52.3	NH_4NO_3 (s)	-365.1
C_2H_6 (g)	-84.7	NO (g)	+90.4
C_3H_8 (g)	-103.8	NiO (s)	-244.3
n – C_4H_{10} (g)	-124.7	$PbBr_2$ (s)	-277.0
n –C_5H_{12}(l)	-173.1	$PbCl_2$ (s)	-359.2
C_2H_5OH (l)	-277.6	PbO (s)	-217.9
CoO (s)	-239.3	PbO_2 (s)	-276.6
Cr_2O_3 (s)	-1128.4	Pb_3O_4 (s)	-734.7
CuO(s)	-155.2	PCl_3 (g)	-306.4
Cu_2O (s)	-166.7	PCl_5 (g)	-398.9
CuS (s)	-48.5	SiO_2 (s)	-859.4
$CuSO_4$ (s)	-769.9	$SnCl_2$ (s)	-349.8
Fe_2O_3 (s)	-822.2	$SnCl_4$ (l)	-545.2
Fe_3O_4 (s)	-1120.9	SnO (s)	-280.2
HBr (g)	-36.2	SnO_2 (s)	-580.7
HCl (g)	-92.3	SO_2 (g)	-296.1
HF (g)	-268.6	SO_3 (g)	-395.2
HI (g)	+25.9	ZnO (s)	-348.0
HNO_3 (l)	-173.2	ZnS (s)	-202.9

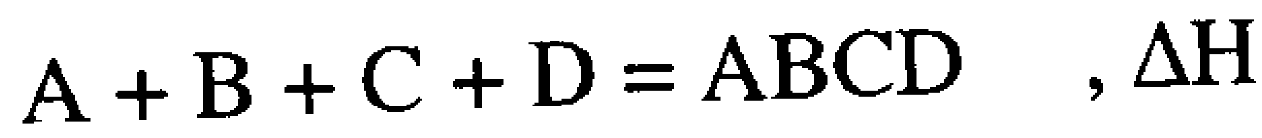
قانون هس:
Hess's Law (1840):

وهو قانون الجمع الحراري الثابت: Law of Constant Heat of Summation

وينص على أن:"**كمية الحرارة المرافقة لتفاعل ما أو التغير في الانثالبية لأي تفاعل كيميائي هو مقدار ثابت سواء تم التفاعل بطريق مباشر في خطوة واحدة أو بطريق غير مباشر وعبر عدة خطوات**" .

ولكي تفهم هذا القانون نعتبر تكوين جزئي من المركب ABCD من عناصره الأصلية الأربعة تحت ضغط ثابت،ونجد أن لدينا طريقتين :

أ- الطريقة المباشرة Direct Method

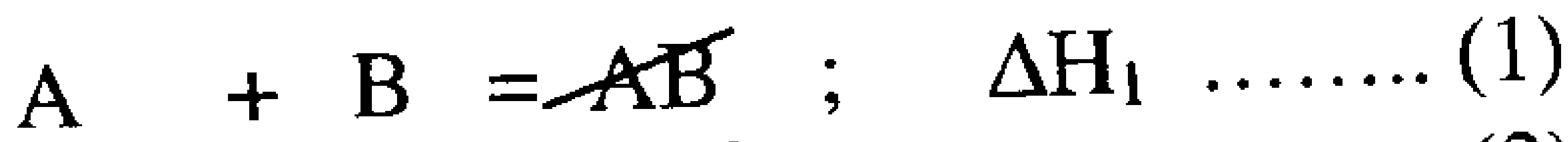


$$A + B + C + D = ABCD \quad , \Delta H$$

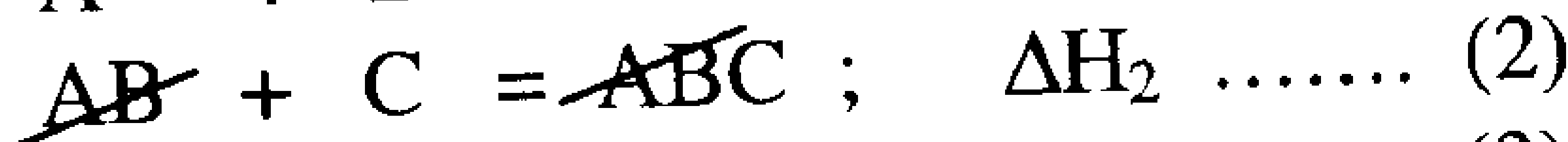
أي يتكون جزئي واحد من المركب في خطوة واحدة ويكون التغير في إنثالبية التفاعل هو (ΔH) .

ب- الطريقة غير المباشرة Indirect Method

وسيجرى تكوين جزئى المركب من عناصره على خطوات كالأتي



$$A + B = AB \quad ; \quad \Delta H_1 \; \ldots\ldots\ldots (1)$$

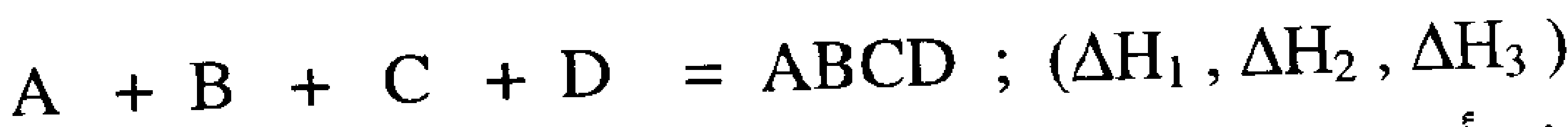


$$AB + C = ABC \quad ; \quad \Delta H_2 \; \ldots\ldots\ldots (2)$$



$$ABC + D = ABCD \quad ; \quad \Delta H_3 \; \ldots\ldots\ldots (3)$$

وبجمع التفاعلات الثلاثة السابقة نجد أن



$$A + B + C + D = ABCD \; ; \; (\Delta H_1 , \Delta H_2 , \Delta H_3)$$

وتبعاً لقانون هس لابد أن يكون

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

أي أن ΔH للتفاعل تساوي مقداراً ثابتاً بصرف النظر عما إذا كان التفاعل قد أجرى في خطوة واحدة أو على عدة خطوات – المهم أن تبدأ دائماً بنفس المواد الابتدائية (A , B , C & D) وننتهي دائماً بنفس المواد النهائية،أي المركب (ABCD) .

ونستفيد من قانون هس في حالتين:

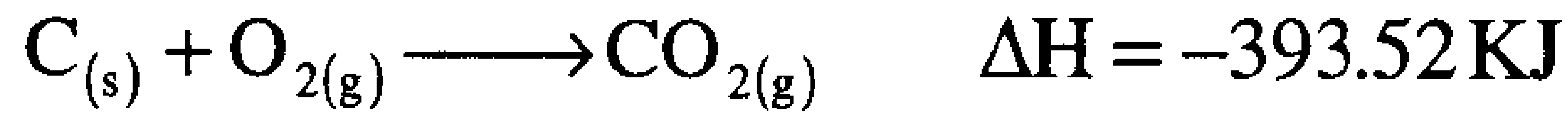
1) قياس إنثالبية تفاعل ما بعملية حسابية بسيطة دون الحاجة لإجراء تجربة معملية.

2) قياس إنثالبية تفاعل لا يمكن قياسها معملياً مثلا (إنثالبية تكوين أول أكسيد الكربون)

أمثلة لتوضيح قانون هس:

1) قياس إنثالبية تفاعل ما بعملية حسابية بسيطة دون الحاجة لإجراء تجربة معملية

أ) احتراق $C_{(s)}$ مع الأكسجين لتكوين ثاني أكسيد الكربون $CO_{2(g)}$ في خطوة واحدة



$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -393.52\,KJ$$

و هذا التحول (أو تكوين ثاني أكسيد الكربون) يمكن أن يتم في خطوتين

(i) الأولى تفاعل الكربون مع الأكسجين لتكوين أول أكسيد الكربون CO ثم الثانية

(ii) بتفاعل $CO_{(g)}$ مع $O_{2(g)}$ لتكوين $CO_{2(g)}$



.i $$C_{(s)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} \qquad \Delta H = -110.52KJ$$



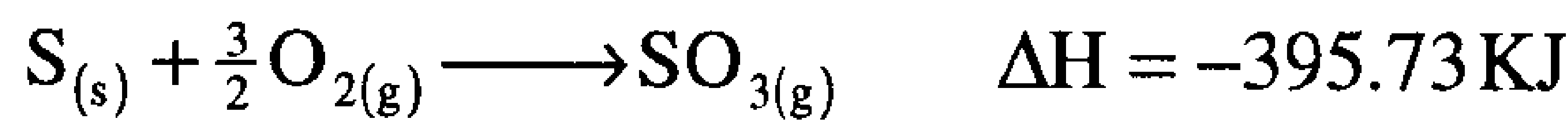
.ii $$CO_{(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -283KJ$$



بجمع المعادلتين $$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -393.52KJ$$

نحصل على نفس النتيجة التي حصلنا عليها في التفاعل المباشر بين $C_{(s)}$ ، $O_{2(g)}$ في خطوة واحدة.

ب) احتراق الكبريت $S_{(s)}$ مع الأكسجين $O_{2(g)}$ لتكوين ثالث أكسيد الكبريت $SO_{3(g)}$ في خطوة واحدة



$$S_{(s)} + \tfrac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow SO_{3(g)} \qquad \Delta H = -395.73\,KJ$$

و هذا التحول (أو تكوين ثالث أكسيد الكبريت) يمكن أن يتم في خطوتين

(i) الأولى تفاعل الكبريت مع الأكسجين لتكوين ثاني أكسيد الكبريت SO_2 ثم الثانية

(ii) بتفاعل $SO_{2(g)}$ مع $O_{2(g)}$ لتكوين $SO_{3(g)}$



.i $$S_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow SO_{2(g)} \qquad \Delta H = -296.83KJ$$



.ii $$SO_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow SO_{3(g)} \qquad \Delta H = -98.9KJ$$

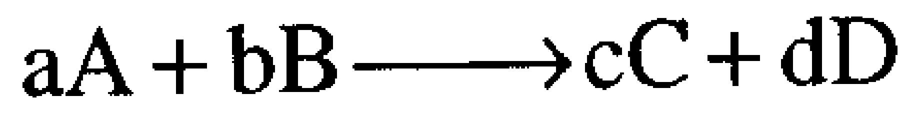


بجمع المعادلتين $$S_{(s)} + \tfrac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow SO_{3(g)} \qquad \Delta H = -395.73KJ$$

نحصـــل على نفس النتيجة التي حصلنا عليها في التفاعل المباشر بين $S_{(s)}$ ، $O_{2(g)}$ في خطوة واحدة.

وكنتيجة لقانون هس يمكن قياس دوال الحالة لأي تفاعل بعلاقة بسيطة كالآتي:

حساب انثالبية التفاعل ΔH_r° بمعرفة انثالبيات التكوين القياسية للتفاعل الآتي العام



$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

نستطيع أن نحسب ΔH_r° لهذا التفاعل من العلاقة

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_{f(prod)}^\circ - \sum \Delta H_{f(react)}^\circ$$

حساب انثالبية تكوين ΔH_f° إحدى المواد بمعرفة انثالبية التفاعل نستخدم العلاقـــة السابقة حيث بمعرفة ΔH_r° نستطيع معرفة حرارة تكوين أي من المواد المتفاعلـــة أو الناتجة (مجهول واحد)

ج. حساب حرارة احتراق مادة ما من انثالبيات التكوين

نوجد معادلة حرارة الاحتراق للمركب مع الأكسجين ونوزنها وهنا تتطـــابق قيمـــة $(\Delta H_r^\circ = \Delta H_c^\circ)$ ومن ذلك نحسب ΔH_c° باستخدام المعادلة (1) ومـــن انثالبيـــات التكوين للمواد المتفاعلة والناتجة(كما سنلاحظ ذلك في المسائل المحلولة).

2) قياس انثالبية تفاعل لا يمكن قياسها معملياً

وذلك أن المعادلات الترموكيميائية يمكن جمعها أو طرحها للحصول على نتيجـــة لا يمكن الحصول عليها معملياً.

فعندما يتطلب الأمر المقارنة بين الحرارة المنطلقة مـــن احـــتراق أول أكســـيد الكربون (CO) ، ثاني أكسيد الكربون (CO_2) مع الأكسجين وهمـــا غـــازان مهمان تجارياً (لمعرفة القيمة الحرارية لكل منهما The calorific value) نجـــد أن حرارة احتراق $C_{(s)}$ مع الأكسجين $O_{2(g)}$ لتكوين أول أكســـيد الكربـــون CO لا يمكن عملياً وذلك لأن CO يحترق بسهولة أكثر من C مـــع الأكســـجين ولذلـــك فعندما نقوم بحرق $C_{(s)}$ مع الكمية المحددة نظرياً من الأكسجين لإنتاج أول أكســـيد الكربون فإننا في الواقع نحصل على خليط من النواتج هي CO & CO_2 وأيضـــاً $C_{(s)}$ غير محترق بدلا من أول أكسيد الكربون فقط CO، ولكن بواســـطة قـــانون

هس نستطيع أن نحسب حرارة احتراق $C_{(s)}$ إلى $CO_{(g)}$ من التفـاعلين الممكـن أجراؤهما معملياً كما هو واضح من المعادلتين الآتيتين:



$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -393.52\,KJ \qquad (1)$$



$$CO_{(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -283\,KJ \qquad (2)$$

وبقلب المعادلة (2) وجمعها مع المعادلة (1) نحصل على معادلة احتراق الكربـون إلى CO



$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -393.52\,KJ$$



بجمع المعادلتين

$$CO_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \qquad \Delta H = +283\,KJ$$



$$C_{(s)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} \qquad \Delta H = -110.52\,KJ$$

مثال:

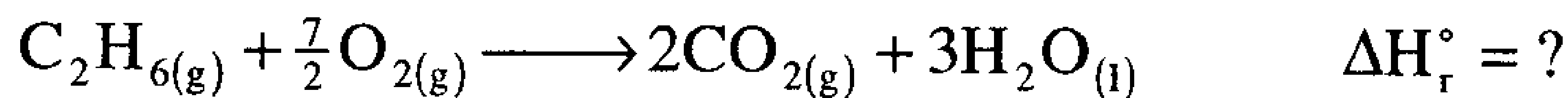
احسب حرارة احتراق 1.0 مول من الايثان $C_2H_{6(g)}$ مع الأكسجين لتكوين غـاز ثاني أكسيد الكربون والماء وحيث ان المواد المتفاعلة والناتجة في حالتها القياسـية علماً بأن

$$\Delta H_f^\circ(C_2H_{6(g)}) = -84.7\,KJ \qquad \Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) = -393.5\,KJ$$

$$\Delta H_f^\circ(H_2O_{(l)}) = -285.8\,KJ$$

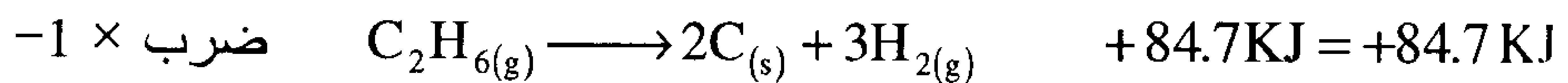
الحـــل

نوجد أولاً معادلة احتراق الايثان ونوزنها



$$C_2H_{6(g)} + \tfrac{7}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_r^\circ = ?$$

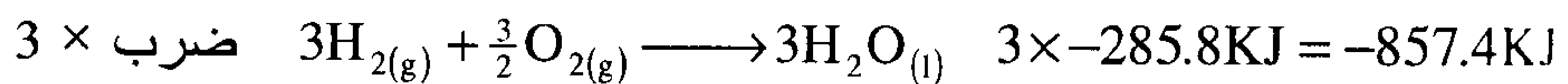
ومن حـرارة التكوين ΔH_f° للثلاث مركبات $C_2H_{6(g)}$، $CO_{2(g)}$، $H_2O_{(l)}$ مـن عناصرها نستطيع بجمع الثلاث معادلات لتكوينها وأن نصل إلى المعادلة المطلوبـة لاحتراق الايثان



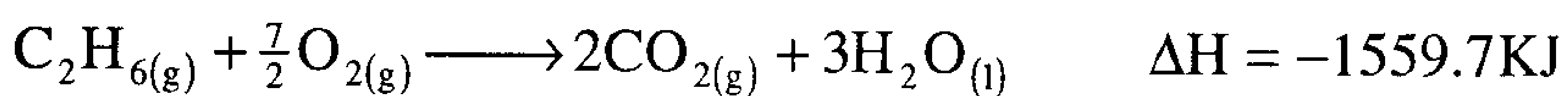
ضرب × -1 $\qquad C_2H_{6(g)} \longrightarrow 2C_{(s)} + 3H_{2(g)} \qquad +84.7\,KJ = +84.7\,KJ$



ضرب × 2 $\qquad 2C_{(s)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} \qquad 2\times -393.5\,KJ = -787\,KJ$



ضرب × 3 $\qquad 3H_{2(g)} + \tfrac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 3H_2O_{(l)} \qquad 3\times -285.8\,KJ = -857.4\,KJ$



$$C_2H_{6(g)} + \tfrac{7}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = -1559.7\,KJ$$

الانثالبية أو المحتوى الحراري: Enthalpy or Heat Content:

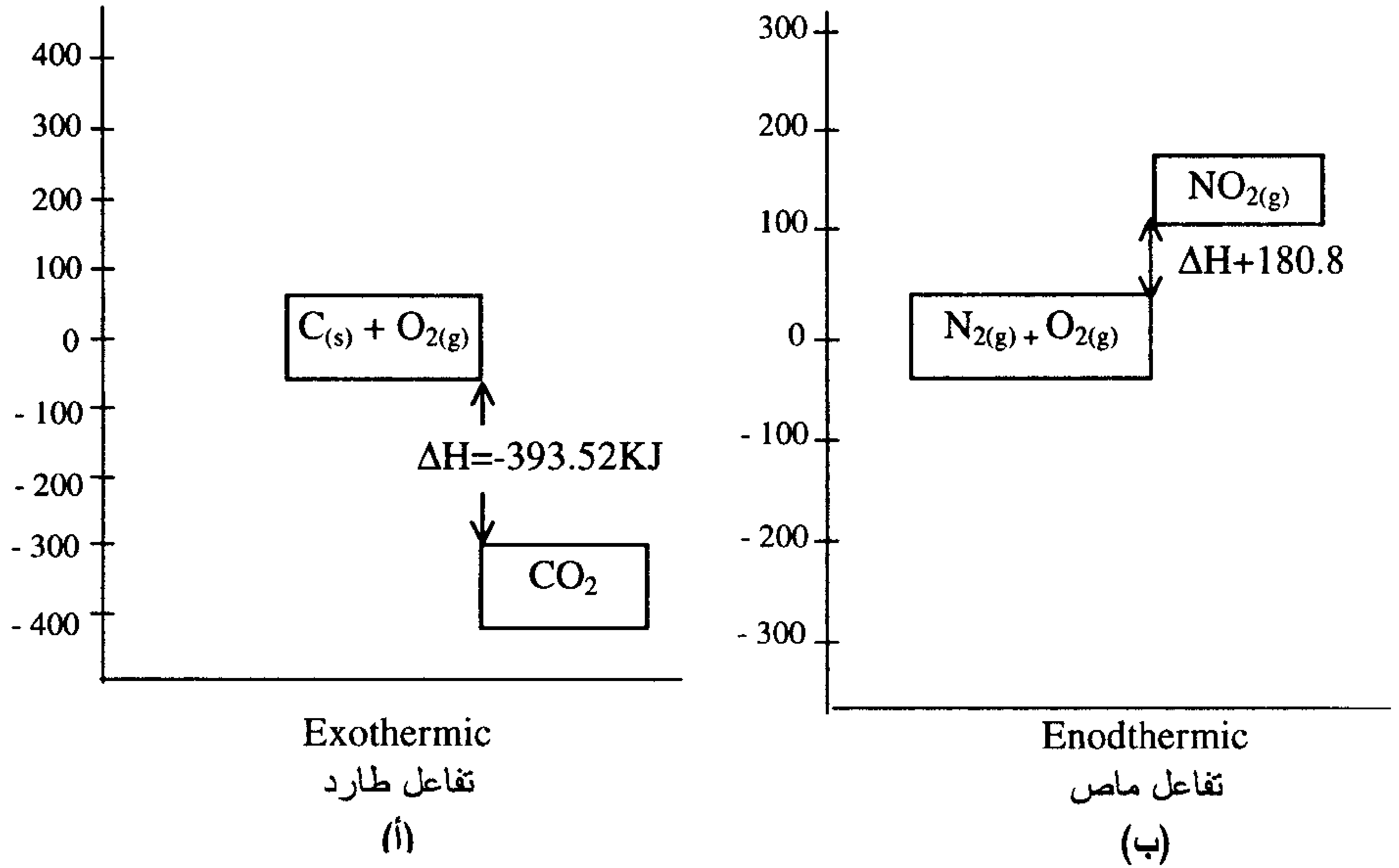
عادة ما تجرى التفاعلات الكيميائية أو التغيرات الفيزيائية في جو المعمل في آواني مفتوحة مثل أنابيب الاختبار أو الكؤوس أو الدوارق أي أنها تتم تحت ضغط ثابت هو الضغط الجوي وليس عند حجم ثابت (كما علمنا في المسعر الحراري). ونظراً لأن الكثير من هذه التغيرات هي تفاعلات غازية فإنه عادة ما يصاحبها زيادة أو نقص في الحجم ففي الحالة الأولى (زيادة في الحجم) يعمل النظام شغلا يقدر بحاصل ضرب ($P\Delta v$) أي يفقد النظام جزءا من طاقته نتيجة لتمدده وفي الحالة الثانية (نقص في الحجم) يكون الشغل المبذول في صالح النظام نفسه أي يكتسب النظام جزءا من الطاقة نتيجة لنقص الحجم.

ويمكن التعبير عن التغير في الطاقة لتفاعل ما بأنه الفرق بين طاقة المواد الناتجة والمتفاعلة،فإذا كانت طاقة نواتج التفاعل أعلى من طاقة المواد المتفاعلة فإننا لابد وأن نمد التفاعل بكمية من الطاقة تساوي هذا الفرق لجعله يستمر (ΔH) والعكس صحيح إذا كانت طاقة نواتج التفاعل أقل من طاقة المواد المتفاعلة فإننا نحصل على طاقة من هذا التفاعل (ΔH) سالبة ويعبر عن ذلك بالعلاقة

$$Q_p = H_{prod} - H_{react}$$

فمثلا عند احتراق غاز أو وقود فالحرارة الناتجة من هذا الاحتراق أو التفاعل تسمى المحتوى الحراري (heat content) أو الانثالبي ونرمز له بالرمز H وتحت ضغط ثابت بالرمز Q_p.

وتصبح الصورة أكثر فأكثر بمراجعة الشكل (2−10) والذي يبين التغير في الانثالبية لتفاعل طارد للحرارة $C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ ولتفاعل آخر ماص للحرارة $N_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{(g)}$ ،ويلاحظ في الحالة الأولى أن المواد المتفاعلة تكون في مستوى من الطاقة أعلى من مستوى المواد الناتجة (انثالبية أكبر أو محتوى حراري أكبر) وبذلك تكون قيمة (ΔH) للتفاعل سالبة وفي الحالة الثانية تكون انثالبية المواد الناتجة أعلى من انثالبية المواد المتفاعلة وبذلك تصبح (ΔH) للتفاعل موجبة.



شكل (2-10) يوضح المحتوى الحراري (أ) تفاعل طارد،(ب) تفاعل ماص

وكما ذكرنا سابقا فإنه يصعب قياس الانثالبية المطلقة (H) للمواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل ويكون من السهل قياس التغير في الانثالبية التفاعل $\Delta H = H_2 - H_1$. وهذا لا يعني مطلقا أنه لا توجد انثالبية مطلقة للمواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل فإنثالبية أية كمية من المادة النقية عند ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة كمية مميزة ومحددة شأنها في ذلك شأن دوال الحالة الأولى مثل الحجم (V) والضغط (P). فكما أن لواحد مول من غاز $CO_{2(g)}$ حجم معروف عند درجة حرارة وضغط محددين وكذلك يكون له انثالبية محددة (H) تحت هذه الظروف وتزداد انثالبية المواد (H) برفع درجة الحرارة وتقل بانخفاضها فإنثالبية 1.0 جرام من الماء السائل عند درجة $100^\circ C$ أعلى من انثالبيته عند درجة الصفر المئوي $0^\circ C$ مقدار 100 سعر(كالوري) أو 418.4 جول حيث الحرارة النوعية للماء تساوي1.0سعر أو $4.184 J/g\ ^\circ C$ أي أن

$$H_{100^\circ C} - H_{0^\circ C} = 100 \text{ calorie}$$
$$= 418.4 \text{ joul}$$

وعند تحويل 1.0 جرام من الماء السائل عند درجة $100^\circ C$ إلى بخار عند نفس الدرجة وتحت الضغط الجوي فإنه يلزم امتصاص كمية من الحرارة تعرف بالحرارة الكامنة للتصعيد Latent heat of vaporization وهي كمية ثابتة ومعروفة وتساوي 540 كالوري أو 2257جول/جم وبذلك تكون انثالبية 1.0 جرام من بخار الماء عند $100^\circ C$ أعلى من انثالبية 1.0 جرام من الماء السائل عند نفس الدرجة بمقدار 540 سعراً أو 2257 جول ونظراً لأرتفاع انثالبية البخار تكون الحروق الناشئة من بخار الماء أشد من الحروق الناتجة عن الماء الذي يغلي

$$H^\circ_{100(vap)} - H^\circ_{100(l)} = 2257\,J/gm$$

الطاقة الداخلية: Internal Energy (E):

الطاقة الداخلية مثل Enthalpy هي صفة الحالة (State property) أي قيمتها ثابتة عندما تتحدد حالة النظام.

فمثلا عينة من غاز الهيدروجين (H_2) قدرها 1.0 مول عند $25^\circ C$ وضغط جوي لها قيمة ثابتة من الطاقة الداخلية وهي مجموع أنواع الطاقات التي تمتلكها جزيئات هذا المول من الهيدروجين وهذه تتضمن:-

- طاقة الرباط $(H-H)$ الذي يربط ذرتي جزئ الهيدروجين.
- قوى التجاذب بين البروتون والإلكترون لذرة الهيدروجين.
- طاقة حركة جزيئات الهيدروجين.

وواضح أن هذه الطاقة الداخلية لا يسهل حسابها أو تقديرها ولكن بدلا من ذلك نستطيع أن نحسب مقدار التغير في هذه الطاقة (ΔE) مستخدما العلاقة

$$\Delta E = Q - W \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

حيث: ΔE = التغير في الطاقة الداخلية

Q = كمية الحرارة (إذا امتصها النظام كانت موجبة $+ve$، وإذا فقدها النظام كانت سالبة $-ve$).

W = الشغل (إذا بذل بواسطة النظام كان موجب $+ve$، وإذا بذل على النظام كان سالباً $-ve$)

القانون الأول للترموديناميكا الحرارية: First Law of Thermodynamics

الذي ينص على: **في أي عملية فإن التغير في الطاقة الداخلية يساوي الفرق بين الحرارة الممتصة بالنظام والشغل المبذول بهذا النظام أي** $(\Delta E = Q - W)$

مثال:

إذا تمدد غاز تحت ضغط مكبس وامتص كمية من الحرارة قدرها 100.0 جول بينما قام هذا الغاز (هذا النظام) لعمل شغل على المحيط قدره 60.0J.

$$\Delta E = Q - W = 100 - 60 = 40J$$

فإننا نستطيع القول إن الطاقة الداخلية لهذا الغاز 40 جول

مثال:

إذا تمدد غاز تحت ضغط مكبس وامتص كمية من الحرارة قدرها 1000جول بينما قام بعمل شغل قدره 1800جول. احسب ΔE لهذا النظام

Q الحرارة الممتصة بالنظام = +1000J

W الشغل المبذول بواسطة النظام = +1800J

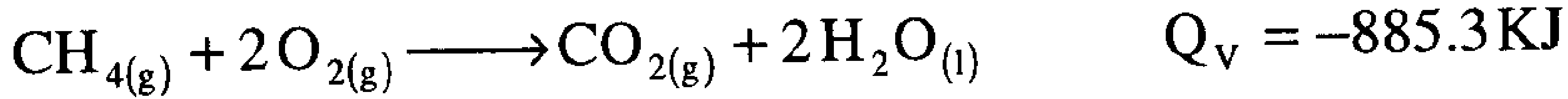
$$\Delta E = Q - W$$
$$= 1000 - (+1800) = -800J$$

أي حالة تفاعل كيميائي نستطيع بطريقة مبسطة حساب التغير في الطاقة الداخلية وذلك بإجراء التفاعل في مسعر حراري (Bomb Calorimeter) وفي هذه الحالة لا يوجد تغير في الحجم $\Delta V = 0$ ولا يقوم النظام بعمل شغل $(W = 0)$ وبتطبيق العلاقة

$$\Delta E = Q - W$$
$$= Q - 0 = Q$$

أي أن
$$\Delta E = Q_V$$

حيث Q_V تمثل كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة في هذه العملية تحت الضغط الثابت للتفاعل الآتي



$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \qquad Q_V = -885.3\,KJ$$

أي أنه عند احتراق 1.0 مول من غاز الميثان 16.0جرام مع الأكسجين في مسعر حراري يمكن الحرارة المنطلقة بأنها = (885.3 KJ) وعليه فإن

$$\Delta E = Q - W = -885.6\,KJ$$

أي أن

الطاقة الداخلية لنواتج الاحتراق $(1mole CO_{2(g)} + 2mole H_2O_{(l)})$ أقل بمقدار $(885.3\,KJ)$ من الطاقة الداخلية للمواد المتفاعلة $(1mole CH_{4(g)} + 2mole O_{2(g)})$

في معادلة احتراق غاز الميثان في المثال السابق إذا استخدمت كمية الحرارة (Q_V) الناتجة من احتراق 1.0 كجم من غاز الميثان بكفاءة (100%) احسب حجم الماء الذي يمكن تسخينه من $22.0^\circ C$ إلى $50.0^\circ C$

$$1kg = 1000gm = \frac{1000}{16} = 62.5\,mole$$

$1.0\,mole of\, CH_{4(g)}\,(16gm)$ يطلق $885.3\,KJ$

$62.5\,mole of\, CH_{4(g)}$ $\qquad X \quad KJ$

x (كمية الحرارة المنطلقة من 1كجم من غاز CH_4) $= 62.5 \times 885.3 = 55331.25KJ$

$$Q = m\,c\,\Delta T$$

$$55331.25 \times 10^3\,J = m \times \frac{4.184J}{gm\ {}^\circ C} \times (50-22)\ {}^\circ C$$

$$= m \times 117.152J/gm$$

$$(\text{كتلة الماء})\ m = \frac{55331.25 \times 10^3}{117.152} = 472.3 \times 10^3\ gm$$

وحيث إن كثافة الماء = $1gm/cc$، حجم الماء $472.3 \times 10^3\,cm^3$ أو = 472.3لتر

تعيين التغير في الطاقة الداخلية (ΔE)

يمكن حسابه من العلاقة ($\Delta E = Q - W$) القانون الأول للديناميكا الحرارية حيث Q، W يمكن قياسها ولكن ΔE يمكن استنتاجها من العلاقة.

تعيين ΔE بواسطة المسعر الحراري (Bomb Calorimeter) كمية الحرارة المرافقة لتفاعل كيميائي يمكن تعيينها معمليا بواسطة المسعر وحيث إن التفاعل في المسعر لا يتخلله تغير في الحجم ولذلك لا توجد فرصة للنظام ليقوم هو بعمل شغل أو لعمل شغل عليه ولذلك $W = 0$ وعليه فإن $\Delta E = Q_V$ وعليه فإن التغير في الطاقة الداخلية للنظام تساوي كمية الحرارة المتبادلة مع المحيط وتسمى حرارة التفاعل عند ضغط ثابت Q_V.

العلاقة بين المحتوى الحراري ΔH & والتغير في الطاقة الداخلية ΔE

ترتبط انثالبية مادة ما مع طاقتها الداخلية بالعلاقة

$$H = E + PV \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

بتطبيق العلاقة (1) السابقة على أي تفاعل كيميائي أو تغير فيزيائي يكون

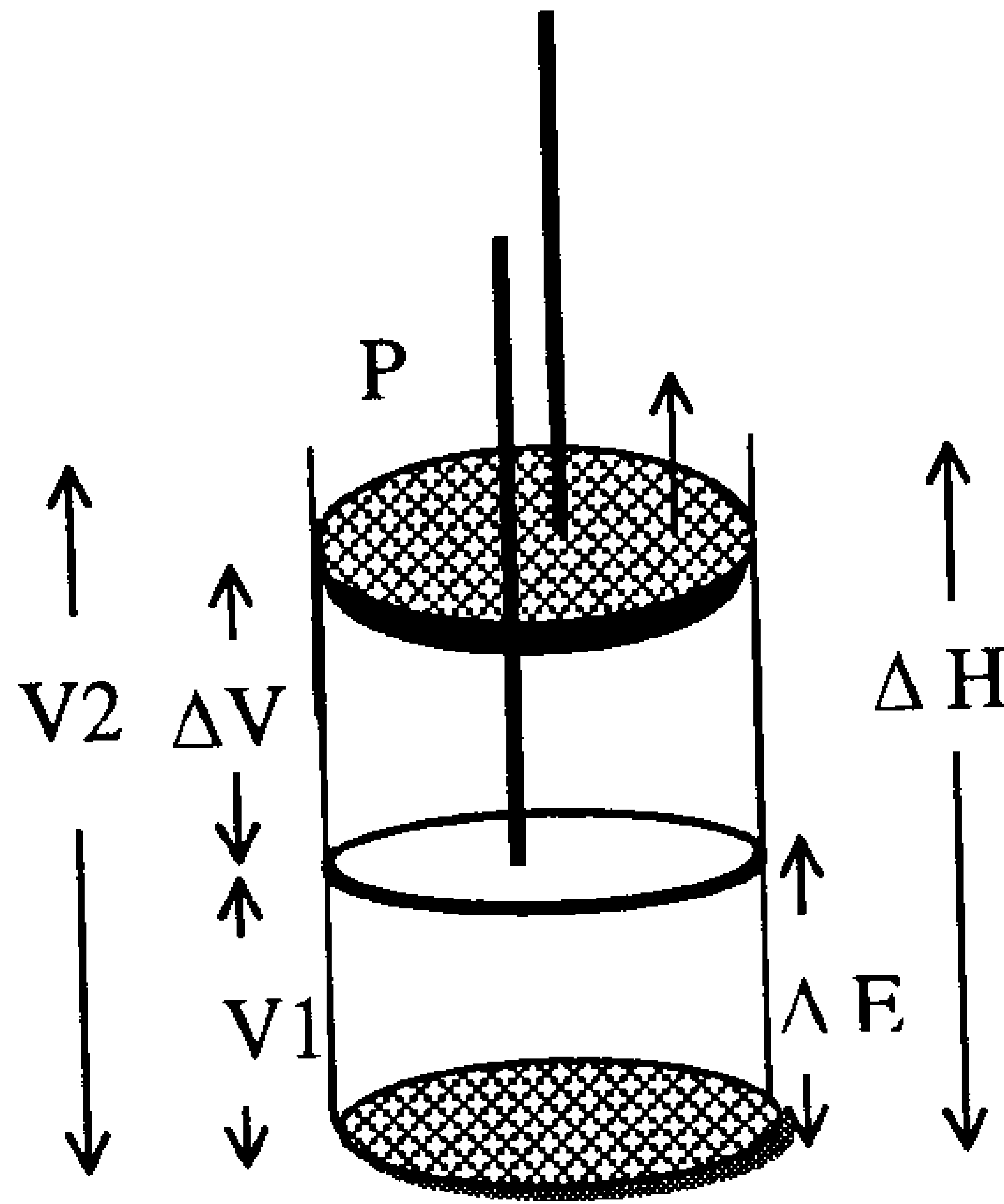
$$\Delta H = H_2 - H_1$$

وبالتعويض عن قيمة H من المعادلة (2) نجد أن

$$\Delta H = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1)$$
$$= (E_2 - E_1) + P\,(V_2 - V_1)$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \qquad \ldots\ldots\ \ldots \quad (4)$$

وتمثل ΔV التغير في حجم النظام أي تساوي الحجم النهائي (V_2) – الحجم الأصلي (V_1) ويمكن توضيح ذلك بالتفاعل الذي يجرى في أسطوانة مزودة بمكبس سهل الانزلاق يتحرك لأعلى ولأسفل كما هو موضح بالشكل (3–10)



شكل رقم (3-10) العلاقة بين ΔE، ΔH

فعندما يتمدد الغاز من الحجم الأصلي (V_1) إلى الحجم النهائي(V_2) تحت الضغط الجوي الثابت ويعمل النظام شغلاً ضد الضغط الجوي الخارجي قدره ($P\Delta V$) وعادة ما يكون قيمة PV في المعادلة (2) كمية صغيرة فمثلاً 1.0 مول من غاز عند $25^\circ C$ وضغط قدره $100\,KPa$ يكون حجمه $25\,L$ وعليه يكون قيمة

$$PV = 100\,KPa \times 25\,L = 2.5 \times 10^3\ KPa.L$$

$$PV = 2.5\,KJ$$

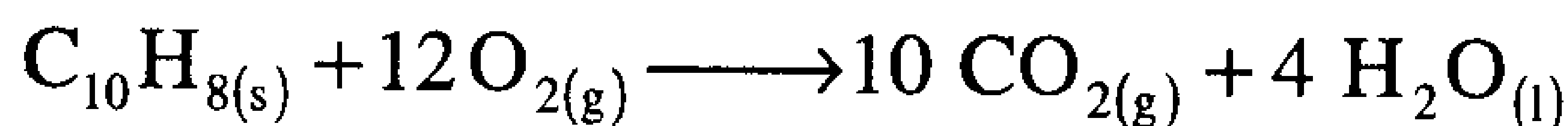
ومن ثم PV للسوائل والمواد الصلبة تكون أقل وهذا يعني أن انثالبية مادة تكون مساوية تقريباً (وليس بالضبط) لطاقتها الداخلية أو نستطيع القول بأن الفرق بين ΔH & ΔE لأي تفاعل كيميائي صغير. إي أنه إذا كان التفاعل يحوي مواد صلبة أو سائلة سيكون التغير في الحجم قليلاً جدا

ووفقا للمعادلة ......(4) $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$

وحيث أن $P\Delta V = 0$ فإن $\Delta H = \Delta E$

ولكن التغير في الحجم سيكون كبيرا عندما يجرى التفاعل عند ضغط ثابت وليس في مسعر حراري حيث الحجم ثابت.

ففي معادلة احتراق النافثالين تحت ضغط ثابت بدلا من حجم ثابت



$$C_{10}H_{8(s)} + 12 O_{2(g)} \longrightarrow 10\ CO_{2(g)} + 4\ H_2O_{(l)}$$

$$\Delta H = -5.15\times10^{3}\ KJ/mole$$

واضح من معادلة احتراق النافثالين أن التغير في الحجم ناتج مـن احـلال 12 مولا من (O_2) محل 10 مولات من (CO_2)،وإذا عاملنا $O_{2(g)}$ & $CO_{2(g)}$ كغـاز مثالي فإننا نستطيع أن نقول إن $PV = nRT$

$$V_{CO_{2(g)}} = \frac{n_{CO_2}RT}{P} \qquad \& \qquad V_{O_{2(g)}} = \frac{n_{O_2}RT}{P}$$

ويكون التغير في الحجم للتفاعل ΔV

$$\Delta V = V_{CO_2} - V_{O_2} = \frac{n_{CO_2}RT}{P} - \frac{n_{O_2}RT}{P}$$

$$= \left(n_{CO_2} - n_{O_2}\right)\frac{RT}{P}$$

$$\Delta V = \Delta n_{(g)}\left(\frac{RT}{P}\right)$$

حيث $\Delta n_{(g)} =$ عدد مولات النواتج الغازية – عدد مـولات المـواد المتفاعلـة الغازية وبالتعويض في المعادلة (4)

$$\Delta H = \Delta E + \not{P}\left(\frac{\Delta n\,RT}{\not{P}}\right)$$

$$= \Delta E + \Delta n_{(g)}RT \qquad (5)$$

و هذه المعادلة تستخدم عند $25^{\circ}C$ لقيم ΔH & ΔE بوحدة $KJ/mole$ للتفاعلات الكيميائية أو التغيرات الفيزيائية مثل تغيرات حالة المادة (حالات المادة هي الصلبـة و السائلة و الغازية) وبالتعويض فيها عند درجة حرارة الغرفة $25^{\circ}C$ حيث

$$T = 298^{\circ}K \qquad \Delta H \,\&\, \Delta E \quad KJ/mole$$

$$R = 8.314\times10^{-3}\ KJ/mole\ ^{\circ}K$$

ويكون حاصل ضرب

$$RT = 8.314\times10^{-3}\ KJ/mole\ ^{\circ}K \times 298^{\circ}K = 2.48\ KJ/mole$$

وتكون المعادلة (5) في صورتها الأخيرة

$$\Delta H(KJ/mole) = \Delta E(KJ/mole) + 2.48\,\Delta n_{(g)}\ KJ/mole \quad (6)$$

مثال(6) للتفاعل الآتي



$$2CO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -565.8\,KJ$$

احسب ΔE علما بأن القياس تم عند درجة حرارة $25^\circ C$

الحل

حيث إن ΔH لهذا التفاعل قيمتها سالبة فهو تفاعل طارد للحرارة

$$\Delta n_{(g)} = 2 - 3 = -1$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n\,RT$$

$$-565.8\,KJ = \Delta E + (-1)\times 8.3\times 10^{-3}\,KJ/mole^\circ K \times 298^\circ K$$

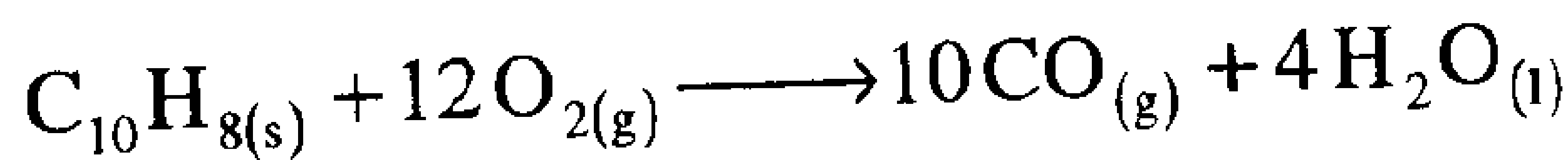
$$-565.8\,KJ = \Delta E - 2.5\,KJ$$

$$\Delta E = -563.3\,KJ$$

ويلاحظ أن النقص في طاقة التفاعل (ΔE) هو $563.3\,KJ$ فقط بينما يكون النقص في انثالبية التفاعل (ΔH) هو $565.8\,KJ$ ويرجع الفرق بين الكميتين إلى الشغل المبذول بواسطة الضغط الجوي على النظام نتيجة لنقص حجمه (3 حجوم متفاعلة،حجمين نواتج) وتتماشى هذه النتائج مع متطلبات قانون حفظ الطاقة (Law of Conservation of Energy) أو القانون الأول للترموديناميكا وفي الواقع تعتبر المعادلتان (4)،(5) هما التعبير الرياضي للقانون الأول للترموديناميكا وتعرف (ΔE) بأنها حرارة التفاعل حينما يجري تحت حجم ثابت أما (ΔH) بأنها حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت (وهو عادة الضغط الجوي) والفرق بين هاتين الكميتين عادة كمية صغيرة إلا إذا كانت قيمة $\Delta n_{(g)}$ أو T كبيرة بدرجة ملحوظة.

مثال(7)

احسب ΔH لاحتراق 1.0 مول من النافثالين $C_{10}H_{8(s)}$ عند $25^\circ C$ علماً بأن $\Delta E = -515\times 10^{3}\,KJ/mole$ ومعادلة الاحتراق هي



$$C_{10}H_{8(s)} + 12\,O_{2(g)} \longrightarrow 10\,CO_{(g)} + 4\,H_2O_{(l)}$$

الحـــل

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$$

$$\Delta n = 10 - 12 = -2 \text{moles}$$

$$\Delta H = -5.15 \times 10^3 \text{ KJ} + 2.48 \times (-2) \text{KJ}$$
$$= -5.15 \times 10^3 \text{ KJ} - 4.96 \text{KJ}$$
$$= 5.145 \times 10^3 \text{ KJ}$$

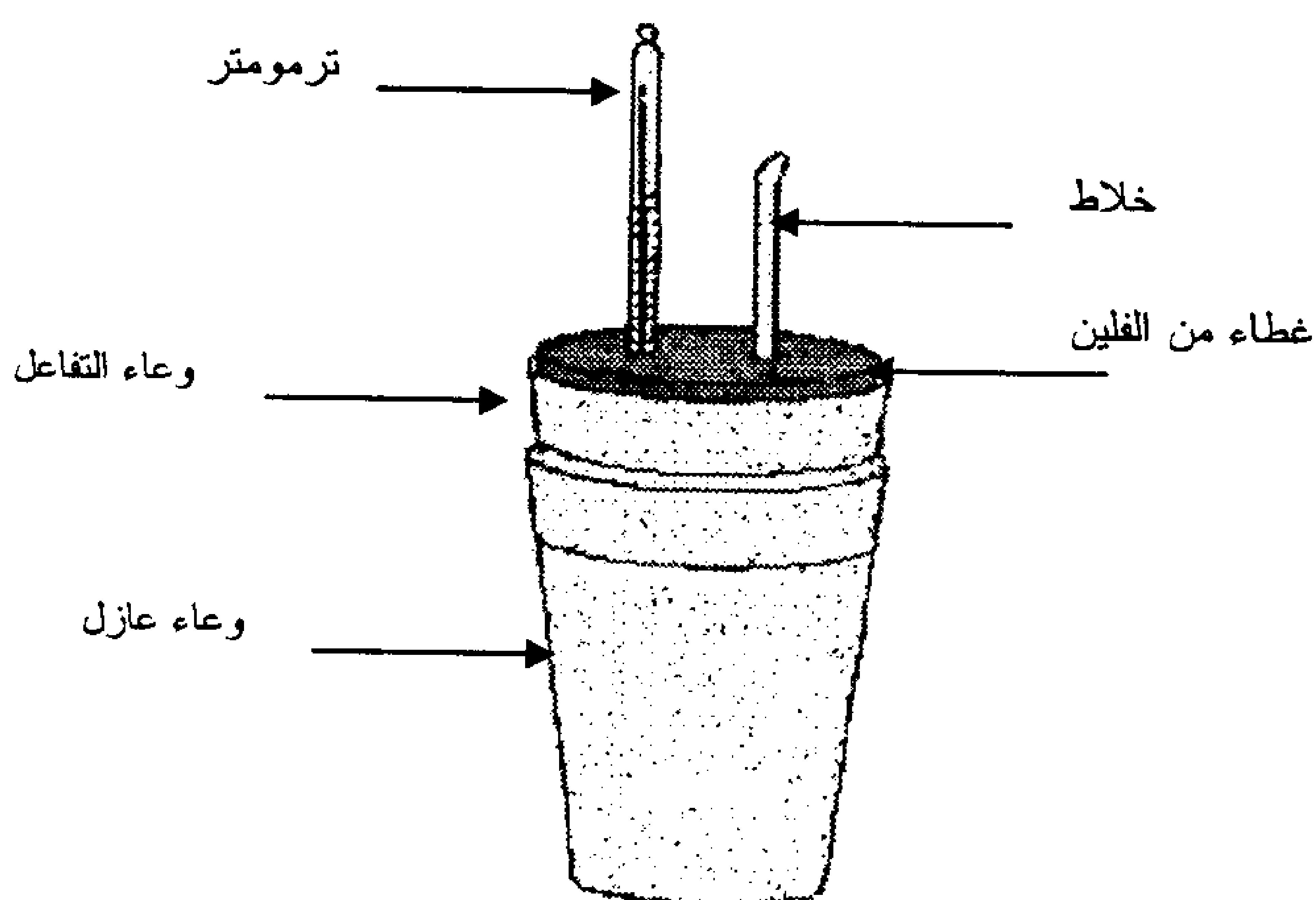
أي أن حرارة احتراق النافثالين عند ضغط ثابت $\Delta H = q_P$ أكـــثر قليـــلا بمقـــدار 4.96KJ عنها عند حجم ثابت $\Delta E = q_V$

Experimental Determination of ΔH : **تعيين ΔH عمليا:**

تفاعلات الاحتراق تجرى عادة تحت ضغط ثابت في مسعر حـــراري معطيـــه $q_V = \Delta E$ ونستنتج ΔH من المعادلة

$$\Delta H(\text{KJ / mole}) = \Delta E(\text{KJ / mole}) + 2.48 \, \Delta n_{(g)}$$

يجرى تفاعل الاحتراق تحت ضغط ثابت عادة في كـــوب خفـــاف الســـتايرين مغطى من الفلين يسمى (Styro foam Cup) في محلول ويقاس التغير في درجـــة الحرارة بواسطة ترمومتر كما هو مبين بالشكل (4-10) .



شكل (4-10) المسعر الحراري المصنوع من السيتروفوم

ومادة خفاف الستايرين عازل جيد للحرارة ومن ثـم يكـون النظـام معـزولا (Adiabatic) وإذا كان التفاعل طارداً للحرارة فإن الطاقة المنطلقة ستبقى خـلال المحلول وترفع درجة حرارة الترمومتر وإذا كان التفاعل ماصـاً للحـرارة فـإن الحرارة ستمتص من المحلول وتنخفض درجة حرارة الترمومتر وحيث إن التفـاعل يجري تحت ضغط ثابت فإن $q_P = \Delta H$

مثال(8) أذيب 2 جم من نترات الامونيوم (NH_4NO_3) في 20 جم من الماء في وعاء معزول من خفاف الستايرين فنتج عن ذلك انخفـاض فـي درجـة حـرارة المحلول من $23^\circ C$ إلى $19^\circ C$ بين هل التفاعل طارد أم ماص للحرارة و احسـب حرارة ذوبان نترات الأمونيوم ب $KJ/mole$

الحــل

حيث إن درجة الحرارة نقصت من $23^\circ C$ إلى $19^\circ C$ معنى ذلك أن الماء فقـد حرارة وهذه الحرارة امتصت بنترات الأمونيوم لذوبانـها،فـهذه العمليـة ماصـة للحرارة (Endothermic)

$$q_{NH_4NO_3} + q_{H_2O} = 0$$

$$q_{NH_4NO_3} = -q_{H_2O}$$

$$q_{NH_4NO_3} = -\left[20\,gm\,H_2O \times \frac{4.184\,J}{gm\ ^\circ C} \times (23^\circ - 19^\circ)C\right]$$

$$= 334.72 \quad Joule$$

وهذه الكمية من الحرارة لكل 2 جم من نترات الأمونيوم

$$\Delta H \text{ for } NH_4NO_3/mole = \frac{20gm \times 4.184J \times 4C}{2\,gm(g^\circ C)} \times \frac{80\,gm}{mole} \times \frac{1KJ}{1000J}$$

$$= \frac{20 \times 4.184 \times 2 \times 80}{1000} = 13.39\,KJ/mole$$

مثال:

عينة من (NH_4NO_3) كتلتها 1.5 جم أضيفت إلى 35 جم من الماء في كـــأس من (الستيروفوم) (Styrofoum) وقلبت حتى الإذابة خفضت درجة الحرارة مـــن $22.7^\circ C$ إلى $19.4^\circ C$

(أ) هل هذه العملية ماصة أم طاردة للحرارة ؟

(ب) احسب حرارة ذوبان نترات الأمونيوم ب $KJ/mole$

الحـــل

(أ) حيث إن الحرارة هبطت من $22.7^\circ C$ إلى $19.4^\circ C$ فإن الماء قد فقد حـــرارة وهذه الحرارة امتصتها نيترات الأمونيوم مما أدى إلى إذابتها والعملية هي ماصـــة للحرارة.

حيث إن العملية معزولة

$$q_{NH_4NO_3}\ (\text{المكتسبة}) = q_{H_2O}\ (\text{المفقودة})$$

$$q_{NH_4NO_3} + q_{H_2O} = 0$$

$$q_{NH_4NO_3} = -q_{H_2O}$$

$$q_{NH_4NO_3} = 35\,gm\,H_2O \times \frac{4.181\,J}{g\ ^\circ C} \times (22.7 - 19.4)^\circ C$$

$$q_{NH_4NO_3} = 4.8 \times 10^2\,J$$

كمية الحرارة هذه الممتصة ب 1.5 جم من NH_4NO_3

$$\Delta H = \frac{4.8\times 10^2\,J}{1.5\,gm} \times \frac{80\,gm}{mole} \times \frac{1\,KJ}{1000\,J} = 25.6\,KJ/mole\,NH_4NO_3$$

مثال:

عينة كتلتها 0.505 جم من النفثالين أحرقت تماما مع زيادة من الأكســجين (O_2) في مسعر حراري فإذا كانت كتلة الماء في المسعر 1215 جـــم وارتفعــت درجة حرارة المـــاء داخـــل المســـعر مـــن $25.62^\circ C$ إلـــى $29.06^\circ C$ احســب حـــرارة التفـــاعـــل Q_V (J/g)،($KJ/mole$) إذا كانت السعة الحرارية للمسعر $826\,J/^\circ C$

$$Q_V = -\left(1215g \times \frac{4.184J}{g\,^\circ C} \times (29.06 - 25.62)^\circ C\right) + \frac{826J}{C^\circ} \times (29.06 - 25.62)C^\circ$$

$$= 17488.7\,J + 2758.8 = 20247.5\,J = 2.025 \times 10^4 \text{ Joule}$$

$$Q_V(J/g) = \frac{-2.025 \times 10^4\ J}{0.505} = -4 \times 10^4\ J/g$$ نفثالين

$$Q_V(KJ/mole) = \frac{-4 \times 10^4\ J}{gm} \times \frac{128\,gm}{mole} = -512 \times 10^4\ KJ/mole$$ نفثالين

طاقة الروابط — Bond Energies

طاقة تفكك الروابط — Bond Dissociation Energies

تعـرف طاقة الرابطة (B.E.) أو طاقة تفكك الرابطـة بأنـها كميـة الطاقـة اللازمة لتكسير 1.0 مـول من الروابط في المول الواحد إلـى ذرات أو شـقات حرة (free Radicals) وبحيث تكون المواد الداخلة والناتجة من التفـاعل غـازات مثالية في حالاتها القياسية ودرجة حرارة 25°م . وبمعرفة هذه الكمية فإنه يمكـن أيضاً حساب حرارة التفاعل (ΔHr) والتنبؤ بقيمتها ستكون سالبة (تفـاعل طـارد للحرارة) أو موجبة (تفاعل ماص للحرارة).

فمثلاً نجد أن طاقة الرابطة لتفكك جزئي الهيدروجين هي 436KJ/mol .



$$H_2(g) \longrightarrow 2H(g) \quad ; \Delta H = +436\ KJ$$

وطاقة الرابطة لتفكك جزئي الكلور تساوي 243 KJ/mol .



$$Cl_2(g) \longrightarrow 2Cl(g) \quad ; \Delta H = +243\ KJ$$

ويلاحظ أن الطاقة اللازمة لتكسير الرابطة التساهمية الموجودة في جزئي غـاز الهيدروجين H —— H لإعطاء ذرتين غازيتين من ذرات الهيدروجين أكـبر مـن الطاقة اللازم امتصاصها لتكسير الرابطة التساهمية الموجودة في جزئـي الكلـور الغازي Cl —— Cl لإنتاج ذرتين غازيتين من الكلور .

ومعني ذلك أن الرابطة التساهمية في جزئي للهيدروجين أقـوى بكثـير مـن الرابطة التساهمية في جزئي الكلور وإذن تعبر قيمة طاقة الرابطة عن مـدى قـوة تلك الرابطة بين الذرات في جزئي المركب ،فكلما زادت قيمة طاقة الرابطة كلمـا زادت قوتها .

ويفيدنا مبدأ طاقة الرابطة في التنبؤ عما إذا كانت التفاعلات ستكون طـاردة أم ماصة للحرارة . فإذا كانت طاقة الروابط للمواد الناتجة أكبر من طاقـة الروابـط للمواد المتفاعلة فهذا يدل على أن المواد الناتجة تكون أكثر ثباتاً ومـن ثـم تكـون طاقاتها أقل وفي هذه الحالة تكون التفاعلات طاردة للحرارة .

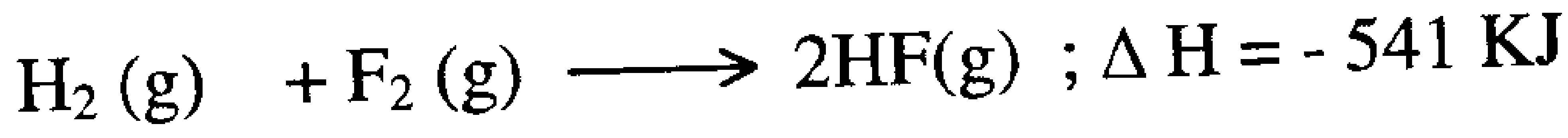
روابط ضعيفة (المواد المتفاعلة) ⟵ روابط قوية (المواد الناتجة) $\Delta H=-ve$

التفاعل Exothermic

روابط قوية (المواد المتفاعلة) ⟵ روابط ضعيفة (المواد الناتجة) $\Delta H=+ve$

التفاعل Endothermic

في تفاعل الهيدروجين مع الفلور مثلاً لتكوين غاز فلوريد الهيدروجين نجد أن



$$H_2 (g) + F_2 (g) \longrightarrow 2HF(g) \;;\; \Delta H = -541 \text{ KJ}$$

نجد أنه تفاعل طارد للحرارة ولابد أن تكون قوة الرابطة في مركب فلوريد الهيدروجين أقوى بكثير مما هو موجود بين جزئيات الهيدروجين أو الفلور منفردة

جدول (2 –10) قيم طاقة الرابطة في الجزئيات الثنائية

بوحدة KJ/mol عند 25 °C.

الجزئي	طاقة الرابطة (B.E)KJ	الجزئي	طاقة الرابطة (B.E)KJ	الجزئي	طاقة الرابطة (B.E)KJ
H – H (g)	435	H – O (g)	464	H – S (g)	339
C – C (g)	347	H – F (g)	565	H – N (g)	389
Cl – Cl(g)	243	C = C(g)	607	C – Cl (g)	331
Br – Br(g)	194	C ≡ C (g)	828	C – Br (g)	276
I – I (g)	152	H– Cl (g)	431	C – I (g)	238
F – F (g)	157	H – Br (g)	364	O = O (g)	498
H – C (g)	416	H – I (g)	297	N ≡ N (g)	946

(من الجدول (2–10) (.B.E) = 565، 436، 157 كيلوجول لفلوريد الهيدروجين والهيدروجين والفلوريد على الترتيب)

ولأي تفاعل كيميائي يمكن تعيين ΔHr له من قيم طاقة الرابطة وذلك بتطبيق القانون العام السابق أو قانون هس في الصورة الأتية :

$$\Delta H_r = \sum B.E_{\text{broken}} - \sum B.E_{\text{Formed}}$$

متكسر   متكون

حيث إنه في جميع التفاعلات الكيميائية لابد أولاً أن تمتص الحرارة في عمليـــة تكسير الروابط بين الذرات في جزئيات المواد المتفاعلة ثم تنطلق الحـــرارة عنـد إعادة ترتيبها لتكوين المواد الناتجة .

مثال : احسب حرارة التفاعل الأتي(ΔH°_{r})باستخدام قيم طاقة الروابط من الجدول



الحــل:

$$\Delta H^{\circ}_{r} = \underset{\text{متكسر}}{\sum B.E_{broken}} - \underset{\text{متكون}}{\sum B.E_{Formed}}$$

الروابط المتكسرة هي : $H-H$ ، $Cl-Cl$

الروابط المتكونة هي : رابطتان من $H-Cl$

$$\Delta H^{\circ}_{r} = (B.E_{H-H} + B.E_{Cl-Cl}) - (2 \times B.E_{H-Cl})$$

$$= (435 + 243) - (2 \times 431) = -184 \text{ KJ}$$

أي أن ΔH^{o}_{f} جزئي واحد من HCl هي (-92.0 KJ) وهي نفس القيمة الموجـــودة في جدول حرارة التكوين .

حرارة تكوين الذرات Heat of Formation of an atom (ΔH^{o}_{f})

تعرف حرارة تكوين الذرة " **بأنها كمية الطاقة اللازمة لتكوين 1.0 مول بيـــن الذرات الغازية من العنصر الأصلي في حالته العادية عند $25^{o}C$ وضغـــط قـدره 1جو** ".

وفي حالة الجزئيات الثنائية (diatomic) مثل الهيدروجين والكلور وغيرها يكـــون حرارة تكوين الذرة = $\frac{1}{2}$ طاقة الرابطة أي أن

$$\Delta H^{o}_{f\,(atam)} = \tfrac{1}{2}\ B.E\ .$$

ويتضح أن حرارة تكوين ذرة الهيدروجين = $\frac{436}{2} = 218$ كيلو جول/مول

حرارة تكوين ذرة الكلور = $\frac{243}{2} = 121.5$ كيلو جول/مول وهكذا

وفي حالة الجزئيات الثنائية التي تتكون من ذرتين مختلفتين مثل HCl(g) يستفاد من قيم حرارة تكوين الذرات لتعيين طاقة الرابطة بين ذرة الكلور والهيدروجين في الجزئي ويستخدم القانون العام لإيجاد حرارة التفاعل كما سبق أي أن :



$$HCl\,(g) = H(g) + Cl(g)$$

$$\Delta H^{\circ}_{r} = \sum B.E_{(HCl)g} = \sum \Delta H^{o}_{f\,(result)} - \sum \Delta H^{o}_{f\,(reat)}$$

$$= (\Delta H^{o}_{f\,(H)g} + \Delta H^{o}_{f\,(Cl)g}) - \Delta H^{o}_{f\,(HCl)g}$$

جدول (3 –10) قيم حرارة تكوين الذرات الغازية

بوحدة KJ/mol عند $25\,^{\circ}C$.

الذرة	F	I	Br	Cl	H	O	S	N	B	C
حرارة التكوين ΔH^{o}_{f}	78.5	107	112	121.5	218	249.2	277.4	472.6	571.1	716.7

ويلاحظ في الخمسة عناصر المذكورة أولاً تكون حرارة تكوين الذرة $\frac{1}{2}$ طاقة الرابطة – أما في العناصر الخمسة الأخيرة فيدخل في الحساب طاقة التبخير وطاقة التسامي ... الخ .

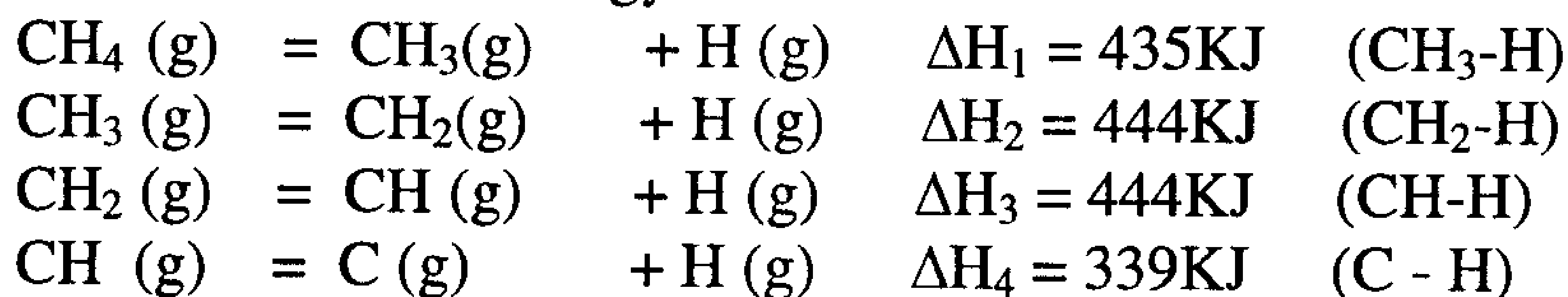
القيمة المتوسطة لطاقة الرابطة Average Bond Energy (B.E avg)

في مركب مثل الميثان $CH_4(g)$،توجد 4 روابط تساهمية متشابهة بين ذرة الكربون الوسطى وذرات الهيدروجين – وبذا تكون طاقة الرابطة بين الكربون والهيدروجين (C-H bond) = $\frac{1}{4}$ قيمة الطاقة اللازمة لتفكك 1.0 مول من هذا الغاز إلى ذرات الهيدروجين والكربون الغازية ومن المحتمل جداً أن تكون كمية الطاقة اللازمة لتكسير كل من الروابط الهيدروجينية الأربعة على التوالي مختلفة

عن بعضها البعض ولهذا السبب فإننا حين نتكلم عن طاقة الرابطة بين الكربون والهيدروجين نعني بها القيمة المتوسطة لطاقة الرابطة (B.E.average) .

ويمكن تمثيل عملية تفكك روابط الكربون – الهيدروجين الأربعة في جزئي الميثان الغازي على الوجه التالي :

C-H bond energy



$CH_4\,(g) = CH_3(g) + H\,(g) \quad \Delta H_1 = 435KJ \quad (CH_3\text{-}H)$

$CH_3\,(g) = CH_2(g) + H\,(g) \quad \Delta H_2 = 444KJ \quad (CH_2\text{-}H)$

$CH_2\,(g) = CH\,(g) + H\,(g) \quad \Delta H_3 = 444KJ \quad (CH\text{-}H)$

$CH\,(g) = C\,(g) + H\,(g) \quad \Delta H_4 = 339KJ \quad (C\text{-}H)$

وبذا تكون القيمة المتوسطة لطاقة الرابطة

$$(C\text{-}H) = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4}{4} = \frac{1662}{4} = 416.KJ$$

مثال : احسب القيمة المتوسطة لطاقة رابطة الكربون – الهيدروجين في جزئي الميثان الغازي $(CH_4)g$.

الحل :

$$CH_4\,(g) \longrightarrow C\,(g) + 4H(g)$$

$$B.E._{Avg} = \frac{1}{4}\left[\Delta H^{\circ}_{f}(C)_{(g)} + 4\times\Delta H^{\circ}_{f}(H)_{(g)} - \Delta H^{\circ}_{f}(CH_4)_{(g)}\right]$$

$$= \frac{1}{4}[716.7 + (4\times 218) - (-74.8)]$$

$$= 415.9KJ/Mol \quad \text{of} \quad C-H \quad \text{bond}$$

الانتروبي أو الانتروبيا Entropy

هي خاصية ثرموحرارية تتعلق بدرجة الفوضى أو زيادة عدم الترتيب (disorder) وهي مقياس لعدم النظام أو البعثرة أو العشوائية لنظام معين،ويرمز لها بالرمز (S) والتغير في الانتروبي بالرمز(ΔS) ونقصد بدرجة الترتيب العالية هنا أن جسيمات المادة مرتبة في أماكنها ومحصورة في حيز معين صغير فمثلا في مادة بلورية تكون جزيئات أو ذرات أو أيونات هذه المادة ثابتة في مواقعها في

شكل هندسي محدد وتكون الانتروبي في هذه الحالة منخفضة ولكن إذا أذيبت هذه المادة في مذيب أو انصهرت إلى سائل فإن جزيئاتها في المحلول أو المصهور ستكون حرة التحرك وبذلك زادت العشوائية وزادت درجة عدم الترتيب فتكون الانتروبي عالية وفي الواقع فإن زيادة الانتروبي هو القوة الدافعة لهذا التحول،ولذلك عند ذوبان جسم صلب في مذيب أو انصهر الجسم الصلب إلى سائل أو تبخر السائل إلى غاز فإنها حالات تزداد فيها الانتروبي ويكون التغير في الانتروبي موجبا والعكس صحيح فإن الانتروبي المنخفضة ترتبط بزيادة درجة الترتيب وعليه فإنه عند درجة حرارة الصفر المطلق ($T = \mathring{0}\ K$) فإن المادة النقية البلورية تكون في درجة عالية من الترتيب ولذلك نتيجة الانتروبي لها تساوي صفراً،والتغير في الانتروبي ΔS يكون موجبا عندما يكون هناك زيادة في الفوضى أو عدم الترتيب،فعندما يتمدد غاز من حجم V_1 إلى حجم أكبر V_2 فإن $\Delta S > 0$ إي أن هناك زيادة في الانتروبي أو زيادة في الفوضى وعدم الترتيب حيث إن جزيئات الغاز أصبحت حرة الحركة بدرجة أكبر في الحجم الأكبر (V_2) عنه عندما كانت في الحجم الأقل (V_1) وبالنسبة للمواد الصلبة فإن جزيئات هذه المادة أو أيوناتها مرصوصة بنظام معين ونستطيع أن نتوقع أن تكون الانتروبي صغيرة أو صفرا للمواد البلورية النقية وبالنسبة للسوائل فإن جزيئات السائل مرصوصة أو مرتبة بنظام أقل مما هو عليه الحال في المادة الصلبة وعليه فهي حرة الحركة في السائل منها في الحالة الصلبة لذلك فإن انتروبي السائل أكبر من إنتروبي المادة الصلبة،ويمكن ملاحظة الفرق بين إنتروبي المادة الصلبة والسائلة في المثال الآتي:

عندما تذوب قطعة من الثلج عند $10^{\circ}C$ فإن ($\Delta S = +5.27\,cal/\ {}^{\circ}C\,mole.$) أي أكبر >من الصفر إي أن هناك زيادة في الإنتروبي عند انصهار أو ذوبان الثلج والعكس صحيح،تجمد الماء يتبعه نقص في الإنتروبي نجد أن($\Delta S = -5.27\,cal/{}^{\circ}\,Cmole.$) عند $\mathring{0}C$ ممثلاً لوضع أكثر نظاما أو أقل فوضى وعشوائية أو أكثر ترتيبا في الحالة الصلبة وهي حالة تجمد الماء إلى الثلج.

وعموماً انصهار مادة صلبة أو ذوبانها في سائل أو تبخر سائل أو تمدد غاز أو تحلل مادة إلى مركبات أبسط كل هذه التحولات لابد وأن يصحبها زيادة في الفوضى.

عامل آخر يُسهم في الفوضى أو عدم ترتيب مركب ما هي مركز الذرات داخل جزيئات المركب،فحتى في الحالة الصلبة تختلف الفوضى أو العشوائية بإختلاف درجة الحرارة،حيث إن ذرات الجزيئات تقوم بحركة دورية حول مواقع متوسطة في الحالة الصلبة فعندما تنخفض درجة الحرارة تنقص حركة هذه الذرات ويعتقد أنها تكون عند درجة الصفر المطلق في أقل مستوى لها إي (Minimum) حيث إن الحركة لا تنعدم تماماً حتى عند درجة الصفر المطلق ولذلك فهي عند أدنى مستوى لها عند الصفر المطلق،و عليه تكون حركة الذرات في بلورات المادة الصلبة عند حالة من الحد الأدنى للفوضى أو عدم الترتيب إي أقل مستوى ممكن من الإنتروبي.

يمكن أن نحدد ثلاث عمليات يحدث فيها زيادة في الإنتروبي أو زيادة في عدم الترتيب (disorder)

1) انصهار جسم صلب إلى سائل (مصهور) $S_{liquid} > S_{solid}$

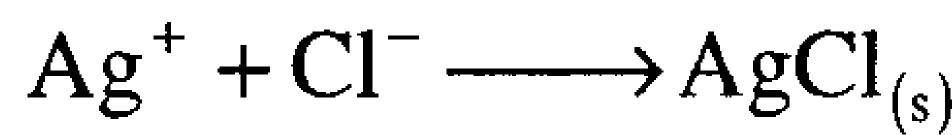
2) تبخر سائل إلى غاز $S_{vapor} > S_{liquid}$

3) ذوبان مادة في مذيب لتكوين محلول $S_{solution} > S_{solvent} + S_{solut}$

القانون الثاني للترموديناميكا

من خلال الأمثلة السابقة لا نستطيع الجزم بحدوث زيادة أو نقص في الانتروبي ولكن يمكن أن نتوقع ذلك بناء على الآتي

تفاعل يحدث فيه زيادة كبيرة أو ينتج كمية كبيرة من الغازات يزداد فيه الانتروبي والعكس صحيح تحول أيونات إلى جسم صلب ينقص فيه الانتروبي



$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl_{(s)}$$

وعليه فإن كل العمليات التلقائية يصحبها زيادة في الانتروبي وهذا أهم منطوق للقانون الثاني في الترموديناميكا " **أنتروبية الكون** $\Delta S_{unir} \geq 0$ **أي أنه عند حدوث تحول تلقائي في نظام ما فإن أنتروبية الكون تزداد** "

فتجمد الماء يصحبه نقص في الانتروبي (زيادة في درجة الترتيب)،ولكن طالما بقيت درجة الحرارة تحت الصفر فإن الانتروبي للمحيط تزداد إلى درجة كبيرة وعليه يكون التغير الكلي في الانتروبي (ΔS) موجباً. إذن فالعملية تلقائية ومن هذا المثال نرى ان التغير الكلي في الانتروبي هو شرط التلقائية ولكن ليس عملياً حيث تقدير تغير الانتروبي للمحيط ليست سهلة.

القانون الثالث للترموديناميكا

"**انتروبية (Entropy) مادة مثالية التبلر تساوي صفراً أو انتروبية الكون** ($\Delta S \geq 0$) "ويعني ذلك أن انتروبية إي مادة بعيداً عن درجة الصفر المطلق سيكون لها قيمة وذلك بسبب التهيج الحراري الذي يسبب بعض الفوضى .حالات الانتروبي للماء في الحالة السائلة أكبر منه في الحالة الصلبة وأنتروبية الماء في الحالة الغازية أكبر منه للحالة السائلة أو الصلبة وذلك بسبب عدم انتظام جزيئات الماء في الحالة الغازية أي بسبب اتخاذ الجزيئية الواحدة مواقع مختلفة بالنسبة للجزيئات الأخرى . أذن التفاعلات الكيميائية تميل دائما إلى الوصول إلى الحد الأدنى من الطاقة وأيضا أقصى حالات عدم الانتظام أو التبعثر وينطبق هذا أيضا على جميع التحولات الطبيعية. وعليه فوفقا للقانون الثالث للترموديناميكا فإنه يمكن حساب القيم المطلقة للإنتروبي (Absolute values of entropy) للعناصر والمركبات وتوجد بها جداول لقيمها عند $25^{\circ}C$ جدول (4 –10).

التغير في الانتروبي لتفاعل كيميائي

Entropy change for a chemical reaction

الانتروبي هي دالة حالة أي قيمتها تعتمد على وضعها النهائي وليس على الطريق الذي سلكته للوصول إلى هذا الوضع . ولقياس درجة الفوضى أو العشوائية لنظام ما أدخلنا دالة الانتروبي(ΔS) ونستطيع حساب قيمة ΔS لتفاعل ما بطريقة مماثلة لحسابنا ΔH لهذا التفاعل . فكما استطعنا قياس ΔH أو Q لتفاعل عند ضغط ثابت من الفروق في الانثالبية للنواتج والمواد المتفاعلة كما في المثال الآتي



$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

فإن $$Q_P = \Delta H = (cH_C + dH_D) - (aH_A + bH_B)$$

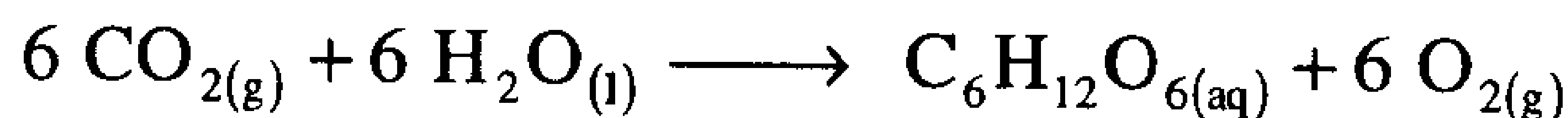
حيث H_A ، H_B ، H_C ، H_D هي انثالبية المواد A ، B ، C ، D & a ، b ، c ، d تمثل عدد المولات لكل مادة في التفاعل

وبنفس الطريقة يمكن حساب التغير في الانتروبي القياسية لنفس التفاعل السابق

$$\Delta S^\circ = (cS^\circ_C + dS^\circ_D) - (aS^\circ_A + bS^\circ_B)$$

مثال:

باستخدام جداول قيم الانتروبي (S°) عند $25^\circ C$ احسب ΔS° للتفاعل الآتي



$$6\ CO_{2(g)} + 6\ H_2O_{(l)} \longrightarrow C_6H_{12}O_{6(aq)} + 6\ O_{2(g)}$$

$$\Delta S^\circ = \left(6S^\circ_{O_{2(g)}} + S^\circ_{C_6H_{12}O_{6(s)}}\right) - \left(6S^\circ_{H_2O_{(l)}} + 6S^\circ_{CO_{2(l)}}\right)$$

ومن الجداول نجد ان

$$\Delta S^0 = (6\times 205 + 289.11) - (6\times 188.7 + 6\times 213.6)$$

$$\Delta S^\circ = (1230 + 289.11) - (1132.2 + 1281.6)$$
$$= (1519.11) - (2413.8)$$
$$= -894.69 J / C^\circ mole$$

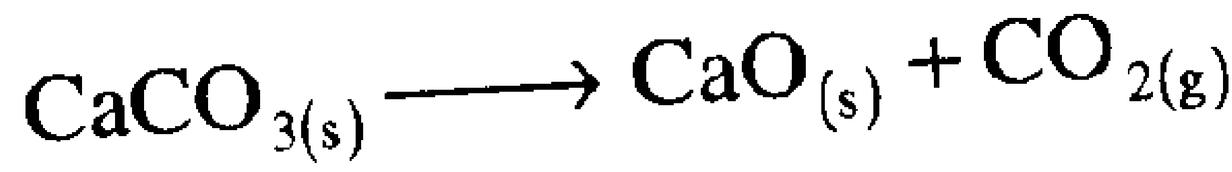
الانتروبي المولية القياسية للعناصر و المركبات

تم تعيين القيمة المطلقة المولية للانتروبي للمواد النقية وهذه القيم مهمة لعدة أغراض منها حساب التغير في الانتروبي لبعض التفاعلات والجدول الآتي يبين قيم الانتروبي للعناصر والمركبات لكل مول عند 1 ضغط جوي ووحدتها هي $(Joule/K^\circ)$ أي جول لكل كلفن

وأيضاً جدول الانتروبي للأيونات والكاتيونات المائية ونلاحظ من الجدول أن المواد الصلبة لها قيمة انتروبي أقل من السوائل والسوائل من ثم لها قيمة انتروبي أقل من الغازات فمثلاً

	$S^\circ (J/K^\circ)$
$SO_{2(g)}$	18.8
$H_2O_{(l)}$	69.9
$Si_{(s)}$	248.1

مثال: احسب التغير في الانتروبي للتفاعل الآتي



$$CaCO_{3(s)} \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

$$\Delta S^\circ = \left(S^\circ_{CaO_{(s)}} + S^\circ_{CO_{2(g)}}\right) - S^\circ_{CaCO_{3(s)}}$$

$$= 39.7\,J/K^\circ + 213.6\,J/K^\circ - 92.9\,J/K^\circ$$

$$= +160.4\,J/K^\circ$$

ونرى هنا أن تحلل كربونات الكالسيوم ΔS° لها كمية موجبة أي زيادة في الانتروبي ونلاحظ أيضا أن غاز CO_2 الناتج له كمية انتروبي عالية مقارنة بالمادتين الصلبتين CaO & $CaCO_3$ ونلاحظ أيضا الحقيقة الآتية

أن التفاعل الذي يصحبه زيادة في عدد مولات الغاز يصحبه زيادة في الانتروبي $(\Delta S + ve)$ والعكس صحيح إذا كان نقصت مولات الغاز الناتجة نتوقع نقص في الانتروبي $(\Delta S - ve)$

مثال: احسب ΔS° للتفاعل

$$HCl_{(g)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$\Delta S^\circ = (S^\circ_{H^+_{(aq)}} + S^\circ_{Cl^-_{(aq)}}) - S^\circ_{HCl_{(g)}}$$

$$= 0 - 55.1\,J/K^\circ - 186.7\,J/K^\circ$$

$$= -131.6\,J/K^\circ$$

أي العملية يصحبها نقص الانتروبي

مثال: احسب ΔS° للتفاعل

$$2\ H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\ H_2O_{(l)}$$

$$\Delta S^\circ = 2\ S^\circ_{H_2O_{(l)}} - (2\ S^\circ_{H_{2(g)}} + S^\circ_{O_{2(g)}})$$

$$= 2\ (69.9) - (2\ (130.6) + 205.0)$$

$$= 139.8\,J/K^\circ - (261.2\,J/K^\circ + 205.0\,J/K^\circ)$$

$$= -326.4\,J/K^\circ$$

حصل نقص في عدد مولات الغاز وتحولت الغازات (أعلى انتروبي) إلى سائل (أقل انتروبي) ولذلك نجد أن ΔS سالبة

مثال: احسب ΔS° للعملية

$$NaCl_{(s)} \longrightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

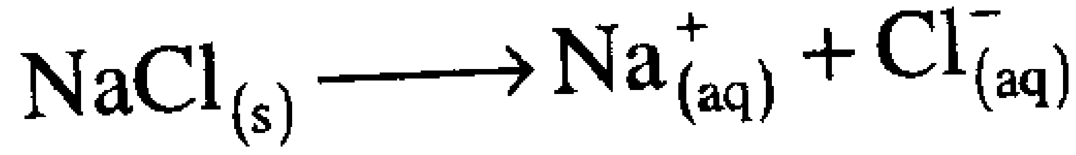
$$\Delta S^\circ = S^\circ_{Cl^-_{(aq)}} + S^\circ_{Na^+_{(aq)}} - S^\circ_{NaCl_{(s)}}$$

$$= 55.10 + 60.20 - 72.40$$

$$= 115.30 - 72.40 = +42.90$$

ΔS° موجبة إي زيادة في الانتروبي وهذا واضح من تحول $NaCl_{(s)}$ المرتبة فيه أيونات $Na^+_{(s)}$، $Cl^-_{(s)}$ في الشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم إي

والعكس صحيح



$$NaCl_{(s)} \longrightarrow Na^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

$$\Delta H = +3.9\,J/K^{\circ} \quad \& \quad \Delta S^{\circ} = +42.9\,J/K^{\circ}$$

لحساب ΔG° عند $25^{\circ}C$ نجد أن

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T\Delta S$$

$$= +3.9\,KJ - (298 \times (+0.0429)\,KJ/K^{\circ})$$

$$\Delta G^{\circ} = +3.9\,KJ - 12.784 = -8.8\,KJ$$

إذن ذوبان كلوريد الصوديوم عملية تلقائية عند $25^{\circ}C$ ليعطي محلولاً $NaCl_{(solution)}$

طاقة جيبس الحرة ΔG **Gibbs free energy**

وهي تمثل الشغل المفيد الذي يقدمه النظام عند ضغط ثابتا ودرجة حرارة ثابتة من أجل تحول (فيزيائي أو كيميائي) تحقق العلاقة التالية

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

حيث : ΔG طاقة جيبس

ΔH التغير في الأنتالبي

ΔS التغير في الأنتروبي

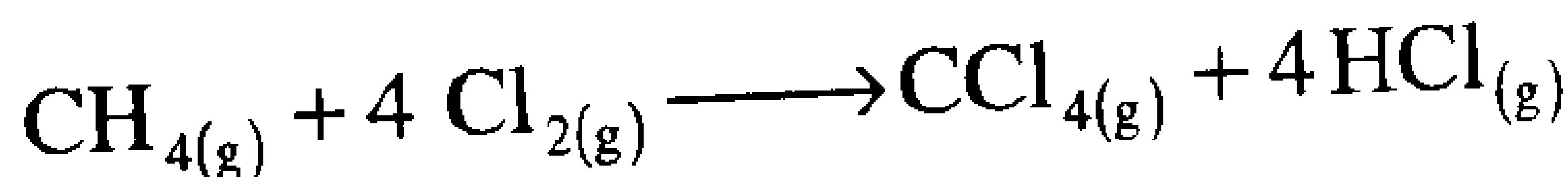
T درجة الحرارة المطلقة

طاقة جيبس الحرة القياسية للتكوين (ΔG°_{f})

هي التغير في طاقة جيبس الحرة المرافقة لتكوين 1.0 مول من المركب مبتدأ من عناصره الأولية

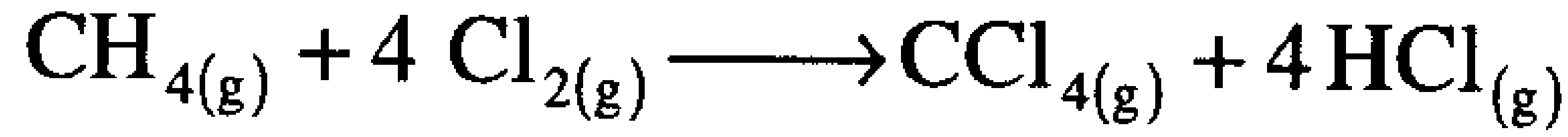
$$\Delta G^{\circ}_{f} = \sum \Delta G^{\circ}_{f(prod)} - \sum \Delta G^{\circ}_{f(react)}$$

مثال: للتفاعل الآتي



$$CH_{4(g)} + 4\,Cl_{2(g)} \longrightarrow CCl_{4(g)} + 4\,HCl_{(g)}$$

مثال: للتفاعل الآتي



$$CH_{4(g)} + 4\ Cl_{2(g)} \longrightarrow CCl_{4(g)} + 4\,HCl_{(g)}$$

(i) احسب ΔH_r° ، ΔG_r° للتفاعل مستفيدا من المعلومات التالية

المركب	$\Delta H_f^\circ\ (KJ/mole)$	$\Delta G_f^\circ\ (KJ/mole)$
$CH_{4(g)}$	−74.81	−50.84
$CCl_{4(g)}$	−106.69	−64.22
$HCl_{(g)}$	−92.31	−95.30

(ii) احسب التغير في انتروبية التفاعل ΔS_r°

الحل :

$$(i)\ \Delta H_r^\circ = \sum \Delta H^\circ_{f(prod)} - \sum \Delta H^\circ_{f(react)}$$

$$= -106.69 + 4(-92.31) - (-74.81) + 4(0)$$

$$= -106.69 - 369.24 - (-74.81)$$

$$= -475.93 + 74.81 = -401.12\ KJ/mole$$

$$\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G^\circ_{f(prod)} - \sum \Delta G^\circ_{f(react)}$$

$$= \Sigma -64.22 + 4(-95.30) - \sum -50.84 + 4(0)$$

$$= -64.22 - 381.20 + 50.84 = -445.42 + 50.84$$

$$= -394.58\ KJ/mole$$

$$(ii)\quad \Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

$$\Delta S_r^\circ = \frac{\Delta H_r^\circ - \Delta G_r^\circ}{T}$$

$$\Delta S_r^\circ = \frac{-401.12\,KJ - (-394.58)\,KJ}{298}$$

$$= -21.95\ J/mole\,K^\circ$$

جدول (4-10) يوضح قيم التغير في الأنتروبي القياسية عند درجة حرارة 25°C

بوحدة J/K

Substance	Entropy (S°)	Substance	Entropy(S°)
Al (s)	28.3	HCl(g)	186.80
Al_2O_3 (s)	50.92	HBr(g)	198.59
Br_2 (*l*)	152.23	HI(g)	206.48
Br_2 (g)	245.35	I_2(s)	116.14
C (graphite)	5.740	K(s)	63.6
C(diamond)	2.38	KCl(s)	82.68
CO(g)	197.56	Mg(s)	32.5
CO_2(g)	213.6	MgCl2(s)	89.5
CH_4(g)	186.15	MgO(s)	27.0
C_2H_6(g)	229.5	$Mg(OH)_2$(s)	63.14
C_2H_4(g)	219.5	N_2(g)	191.5
C_2H_2(g)	200.8	NH_3(g)	192.3
C_3H_8(g)	269.9	N_2O(g)	219.7
C_6H_6(l)	172.8	NO(g)	210.65
C_6H_6(g)	269.2	NO_2(g)	239.9
CH_3OH(l)	126.8	Na(s)	51.0
CH_3OH(g)	239.7	NaF(s)	59.6
CS_2(l)	151.3	NaCl(s)	72.38
CS_2(g)	237.7	NaBr(s)	83.7
CCl_4(l)	216.4	NaI(s)	91.2
CCl_4(g)	309.7	Na_2O_2(s)	95.0
C_2H_5OH(l)	160.7	NaOH(s)	64.0
C_2H_5OH(g)	282.6	O_2(g)	205.03
CH_3COOH(l)	159.8	Pb(s)	64.81
CH_3COOH(g)	282.4	PbO_2(s)	68.7
Ca(s)	41.6	$PbSO_4$(s)	147.0
CaO(s)	39.7	S(s)	31.8
$CaCO_3$	92.9	SO_2(g)	248.1
$Ca(OH)_2$(s)	76.1	SO_3(g)	256.6
$CaSO_4$(s)	106.7	H_2S(g)	205.7
Cl_2(g)	222.96	$H2SO_4$(l)	156.90
Cu(s)	33.15	Si(s)	18.8
CuO(s)	42.63	SiO_2(s)	41.84
F_2(g)	202.7	SiH_4(g)	204.5
Fe(s)	27.3	SiF_4(g)	282.4
Fe_2O_3(s)	87.40	$SiCl_4$(l)	239.7
H_2(g)	130.57	$SiCl_4$(g)	330.6
H_2O(l)	69.91	Zn(s)	41.6
H_2O(g)	188.71	ZnO(s)	43.64
H_2O_2(l)	109.6	$ZnSO_4$(s)	120.0
HF(g)	173.67		

جدول (5 -10)يوضح مقدار التغير في الطاقة الحرة القياسية للتكوين عند درجة حرارة 25 C بوحدة KJ/mole

Substance	$\Delta G°_f$	Substance	$\Delta G°_f$
Al (s)	0.0	HCl(g)	-95.3
Al_2O_3 (s)	-1582.0	HBr(g)	-53.43
Br_2 (*l*)	0.0	HI(g)	1.7
Br_2 (g)	3.142	I_2(s)	0.0
C (graphite)	0.0	K(s)	0.0
C(diamond)	2.900	KCl(s)	-408.32
CO(g)	-137.15	Mg(s)	0.0
CO_2(g)	-394.36	MgCl2(s)	-592.33
CH_4(g)	-50.84	MgO(s)	-569.57
C_2H_6(g)	-32.9	$Mg(OH)_2$(s)	-833.75
C_2H_4(g)	68.12	N_2(g)	0.0
C_2H_2(g)	209.2	NH_3(g)	-16.5
C_3H_8(g)	-23.49	N_2O(g)	104.2
C_6H_6(l)	124.50	NO(g)	86.57
C_6H_6(g)	129.66	NO_2(g)	51.30
CH_3OH(l)	-166.4	Na(s)	0.0
CH_3OH(g)	-162.0	NaF(s)	-541.0
CS_2(l)	65.27	NaCl(s)	-384.03
CS_2(g)	67.15	NaBr(s)	-347.0
CCl_4(l)	-65.27	NaI(s)	-282.0
CCl_4(g)	-60.63	Na_2O_2(s)	-451.0
C_2H_5OH(l)	-174.9	NaOH(s)	-381.0
C_2H_5OH(g)	-168.6	O_2(g)	0.0
CH_3COOH(l)	-390.0	Pb(s)	0.0
CH_3COOH(g)	-374.0	PbO_2(s)	-217.4
Ca(s)	0.0	$PbSO_4$(s)	-811.2
CaO(s)	-604.2	S(s)	0.0
$Ca(OH)_2$(s)	-896.76	SO_2(g)	-300.19
$CaSO_4$(s)	-1320.3	SO_3(g)	-371.1
Cl_2(g)	0.0	H_2S(g)	-33.6
Cu(s)	0.0	$H2SO_4$(l)	-690.101
CuO(s)	-130.0	Si(s)	0.0
F_2(g)	0.0	SiO_2(s)	-856.67
Fe(s)	0.0	SiH_4(g)	56.9
Fe_2O_3(s)	-742.2	SiF_4(g)	-1572.7
H_2(g)	0.0	$SiCl_4$(l)	-619.90
H_2O(l)	-237.18	$SiCl_4$(g)	617.01
H_2O(g)	-228.59	Zn(s)	0.0
H_2O_2(l)	-120.4	ZnO(s)	-318.3
HF(g)	-273.0	$ZnSO_4$(s)	-874.5

Free energy and spontaneous change الطاقة الحرة والتغير التلقائي

لعملية أو تغير يحدث عند درجة حرارة وضغط ثابتين في نظـــام مغلـــق فـــإن التغير التلقائي يكون مصحوبا بنقص في الطاقة الحـــرة إي أن $\Delta G < 0$ أي ΔG تكون إشارتها سالبة وبكلمات أن القوة الدافعة للتفاعل (ΔG) تعتمد على كميتيـــن **الأولى** وهي المسؤولة عن تكسير أو تكوين الروابط **والثانية** حاصل ضرب ($T\Delta S$) التغير في العشوائية ΔS × درجة الحرارة المطلقة T (نلاحظ ΔG تعتمـــد علـــى درجة الحرارة ولو أن ΔH & ΔS لا تعتمد ويكون الجزء من المعادلـــة ($T\Delta S$) لـــه وحـــــدة Joule (جـــول) أو KJ مثـــل وحدة ΔHويســـمى هـــذا الجـــزء (Organizational energy) للنظام وبذلك تكون وحدة الانتروبي هي (J/K°) .

∴ تلقائية التفاعل الكيميائي هي العملية التي تحدث في نظام ترك لنفسه ولا يعنـــي ذلك سرعة حدوثها لأن العملية التلقائية يمكن أن تحدث ببطء مثل صدأ الحديد حيث أن وصـــلنا الآن إلى شرط التلقائية (criterion of spontaneity)،أن يكـــون ΔG سالبة إي ($\Delta G < 0$)،فهناك 4 حالات لقيم ΔG موجبة أو ســـالبة معتمـــداً علـــى إشارة ΔH & ΔS

الحالة	ΔH	ΔS	ΔG	النتيجة	مثال
(1)	−	−	− +	تلقائية عند درجة الحرارة المنخفضة لا تلقائية عند درجة الحرارة المرتفعة	$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(s)}$
(2)	+	+	− +	تلقائية عند درجة الحرارة المرتفعة لا تلقائيـــة عنـــد درجـــة الحـــرارة المنخفضة	$2NH_3 \longrightarrow N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$
(3)	−	+	−	تلقائية عند كل درجات الحرارة	$N_2O_{(g)} \longrightarrow 2N_{(g)} + \frac{1}{2}O_2$
(4)	+	−	+	لا تلقائية عند كل درجات الحرارة	$3O_{2(g)} \longrightarrow 2O_{3(g)}$

فعند درجة الحرارة المنخفضة تكون ΔH هي العامل الرئيسي في تحديد إشارة ΔG وعند درجة الحرارة المرتفعة تكون ΔS هي العامل الرئيسي في تحديد إشارة ΔG شرط التلقائية تم استنتاجه من إشارة ΔG في الحالات الأربع السابقة بتطبيق المعادلة $(\Delta G = \Delta H - T\Delta S)$

التغير في الطاقة Free energy change (ΔG)

لتحديد إذا كان التفاعل تلقائيا أم لا استطاع Gibbs تقديم أو إدخال كمية أو دالة جديدة في الترموديناميكا تسمى طاقة جيبس الحرة (G) والطاقة الحرة لمادة مثل الانثالبي والانتروبي هي إحدى خصائص المادة والتغير في الطاقة الحرة لتفاعل مثله مثل الانثالبي والانتروبي هو الفرق بين الطاقة الحرة للنواتج والمواد المتفاعلة إي أن

$$\Delta G = G_{prod} - G_{react}$$

وتمكن جيبس أن يبين أن إشارة ΔG يمكن استخدامها لتحديد تلقائية التفاعل وفقاً للقواعد التالية :

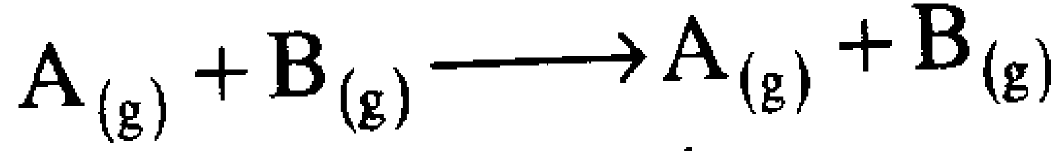
(1) إذا كانت قيمة ΔG سالبة كان التفاعل تلقائيا

(2) إذا كانت قيمة ΔG موجبة كان التفاعل غير تلقائي وبدلا من ذلك يكون التفاعل العكسي تلقائي

(3) وإذا كان قيمة $\Delta G = 0$ كان التفاعل في حالة اتزان (equilibrium) أي ليست هناك قابلية لحدوث التفاعل في كلا الاتجاهين . أي أنه يمكن أن تعتبر قيمة ΔG كمقياس للقوة الدافعة للتفاعل وعليه يكون اتجاه التفاعلات الكيميائية عند ضغط وحرارة ثابتين في الجهة التي تقل فيها الطاقة الحرة للنظام. فإذا كانت نواتج التفاعل لها طاقة حرة أقل من المواد المتفاعلة أي $(G_{prod} - G_{react})$ كانت ΔG سالبة فإن التفاعل يحدث في الاتجاه الأمامي (تلقائيا) وإذا كان العكس هو الواقع ΔG موجبة فإن التفاعل العكسي هو التلقائي وإذا كانت قيمة $\Delta G = 0$ فإنه ليس هناك قوة دافعة لكي يسير التفاعل في كلا الاتجاهين

مثال:

إذا خلط غازين $A_{(g)}$ & $B_{(g)}$ مكونا خليط من $A_{(g)}+B_{(g)}$



$$A_{(g)}+B_{(g)}\longrightarrow A_{(g)}+B_{(g)}$$

$$\Delta S=S_f-S_i=S_{mixture}-\left(S_{A_{(g)}}+S_{B_{(g)}}\right)$$

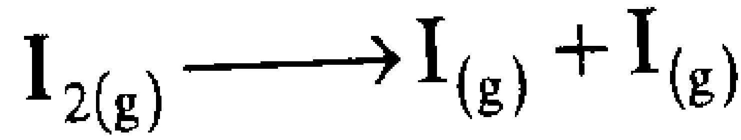
$$\Delta S>0$$

تزداد الانتروبي بخلط الغازين حيث إن درجة عدم الترتيب تزداد

مثال:

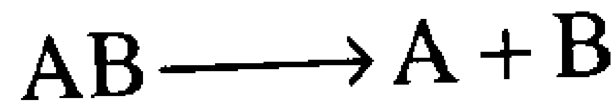
في التفاعل تحلل (dissolution) لمركب $AB_{(g)}\longrightarrow A_{(g)}+B_{(g)}$

مثل



$$I_{2(g)}\longrightarrow I_{(g)}+I_{(g)}$$

هل هذا التحلل يصحبه أو يفضل أن يحدث (forced) في درجة حرارة عاليـــة أو منخفضة وهل هو تلقائي نقول التفاعل ينتج نتيجة لتكسير رباط بين المركب



$$AB\longrightarrow A+B$$

وتكسير الرباط دائما يحتاج لطاقة $\therefore\ \Delta H>0$ (أو موجبة) ولأن 2.0 مول نتجـــا من 1.0 مول إذن هناك زيادة في الفوضى أو عدم الترتيب

إذن $\Delta S>0$ (موجبة) أو تزداد

من العلاقة

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$$

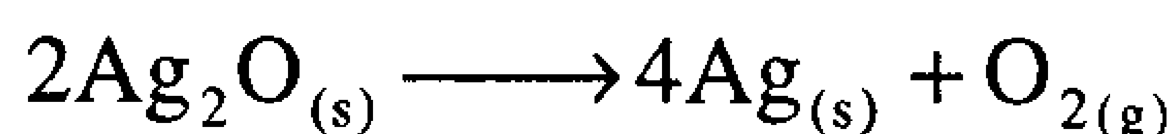
نرى أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة يكون الجزء $T\Delta S$ سالبا وعندها يكـــون $\Delta G<0$ (إي سالبة)

إذن هذا التفاعل يفضل أن يحدث عند درجة حرارة عالية وحيـــث إن $\Delta G<0$ إذن فالتفاعل تلقائي لأنه لعملية تحدث عند درجة حرارة وضغط ثابتين فـــي نظـــام مغلق فإن التغير التلقائي يكون مصحوبا بنقص في الطاقة الحرة إي $\Delta G<0$

مثال:

حـــرارة التكويـــن القياســـية الموليـــة لأكســـيد الفضـــة عنـــد $298^\circ K$ تســـاوي $-30.59 KJ/mole$ والطاقة الحرة القياسية المولية لتحطم أكسيد الفضة عند نفـــس الدرجة $298^\circ K$ تساوي $+22.43 KJ/mole$. احسب التغـــــير فـــي الانـــتروبي ΔS° لهذا التغير

الحل:



$$2Ag_2O_{(s)} \longrightarrow 4Ag_{(s)} + O_{2(g)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}$$

نحسب أولاً ΔH°

$$\Delta H^\circ = \left[4\ \Delta H_f^\circ\ Ag_{(g)} + \Delta H_f^\circ\ O_{2(g)}\right] - 2\left[\Delta H_f^\circ\ Ag_2O_{(s)}\right]$$

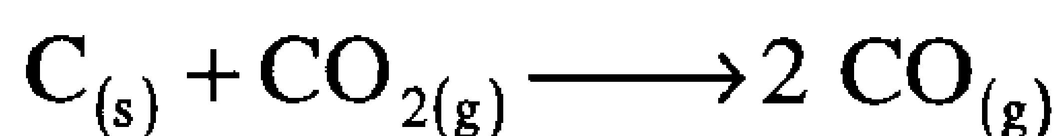
$$\Delta H^\circ = [(0+0)] - [2\ (-30.59 KJ/mole)]$$

$$= +61.18 KJ/mole$$

$$\Delta S^\circ = \frac{+61.18 - 22.4 KJ/mole}{298^\circ K} = \frac{38.75 KJ/mole}{298^\circ K}$$

$$= 0.13 KJ/mole K^\circ \quad = 0.13 KJ\,mole^{-1}\,K^{-1}$$

مثال : احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية المولية ΔG° للتفاعل



$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \longrightarrow 2\ CO_{(g)}$$

و هل التفاعل يسير تلقائيا إلى الأمام عند $298^\circ K$

الحل:

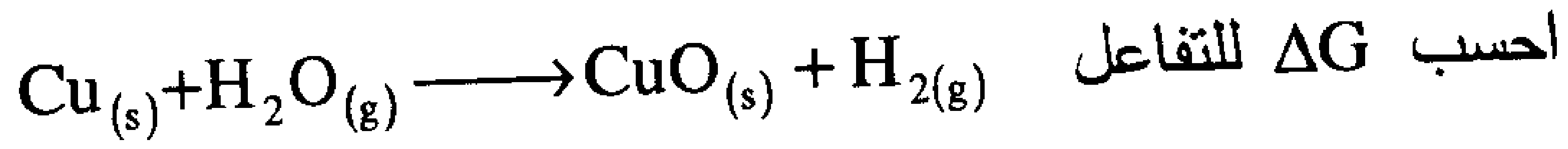
$$\Delta G^\circ = \left[2\Delta G_f^\circ\ CO_{(g)} - (\Delta G_f^\circ\ C_{(s)} + \Delta G_f^\circ\ CO_{2(g)})\right]$$

$$= [2\times -137.28 KJ/mole - (0 + (-394.38 KJ/mole)]$$

$$= -274.56 + 394.38 = +119.82 KJ/mole$$

وقيمة ΔG° الكبيرة والموجبة تعني أن التفاعل لا يسير تلقائيا

مثال :



احسب ΔG للتفاعل $Cu_{(s)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow CuO_{(s)} + H_{2(g)}$

عند $500^\circ K$ لحساب ΔH حيث أن

$$\Delta H_f^\circ\, Cu_{(s)} = 0 \qquad \& \qquad \Delta H_f^\circ\, H_{2(g)} = 0$$

$$\Delta H = \Delta H_f^\circ\, CuO_{(s)} - \Delta H_f^\circ\, H_2O_{(g)}$$

بالاستعانة بالجدول $(10-1)$

$$\Delta H_f^\circ\, H_2O_{(g)} = -241.8\, KJ/mole \quad \& \quad \Delta H_f^\circ\, CuO_{(s)} = -155\, KJ/mole$$

$$\Delta H = -155.2\, KJ/mole - (-241\, KJ/mole) = +86.6\, KJ/mole$$

نحسب الأن ΔS° بالإستعانة بالجدول (10-4)

$$S^\circ\, Cu_{(s)} = 33.15\, J/K^\circ \qquad S^\circ\, H_{2(s)} = 130.6\, J/K^\circ$$

$$S^\circ\, CuO_{(s)} = 42.63\, J/K^\circ \qquad S^\circ\, H_2O_{(g)} = 188.7\, J/K^\circ$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ\, CuO_{(s)} + S^\circ\, H_{2(g)} - (S^\circ\, Cu_{(s)} + S^\circ\, H_2O_{(g)})$$

$$\Delta S^\circ = 42.6\, J/K^\circ + 130.6\, J/K^\circ - (33.15\, J/K^\circ + 188.7\, J/K^\circ)$$

$$= -48.62\, J/K^\circ = -0.04862\, KJ/K^\circ$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S$$

$$= +86.6\, KJ - 500\, K^\circ(-0.04862\, KJ/K^\circ)$$

$$= +86.6\, KJ + 24.31 = +110.91\, KJ/mole$$

أذن ΔG موجبة فهذا التفاعل غير تلقائي ولكن التفاعل العكسي يحدث تلقائيا عند 1.0 ضغط جوي وعند $500^\circ K$ أو $(227^\circ C)$ حيث عند هذه الظروف يختزل CuO إلى نحاس (Cu) بتسخينه في تيار من الهيدروجين

مثال : احسب ΔG° لتفاعل في المثال السابق عند $1000^\circ K$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S$$

$$= +86\,KJ - 1000^\circ K(-0.04862)KJ/K^\circ$$

$$= +86.6\,KJ + 48.62\,KJ = +135.22\,KJ$$

إي أن التفاعـــل مازال غير تلقائياً حتى عند ($1000^\circ K$) ونلاحظ أن ΔG° تكــون موجبة عند كل درجات الحرارة .

إذن فالتفاعل غير تلقائي عند 1.0 ضغط جوي مهما كانت درجة الحرارة

مثال : للتفاعل الآتي  $H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$

احسب درجة الحرارة التي يكون عندها الماء السائل وبخاره في حالة اتـــزان عند 1.0ضغط جوي أي عند ($\Delta G = 0$) علماً أن $\Delta S^\circ = +118.8\,J/K^\circ$

$\Delta H = +44\,KJ$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ$$

لكي يكون $\Delta G^\circ = 0$ عندها يكون $\Delta H = Tc\,\Delta S^\circ$ حيث Tc درجة الحرارة عنـــد الاتزان

$$Tc = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{44\,KJ}{0.1188\,KJ/K^\circ} = 370^\circ K$$

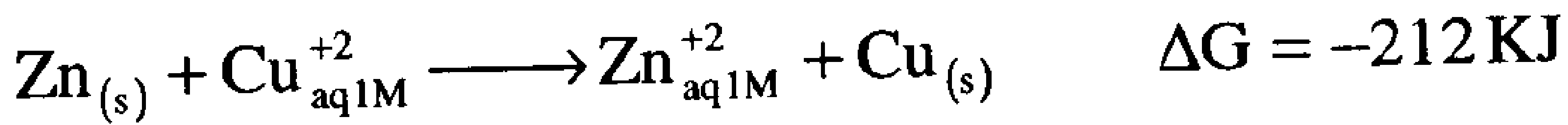
إي عند $100^\circ C$ تقريباً

وهذا معقول ومتوقع أن الماء وبخاره يكونان في حالة اتزان عند 1.0 ضغـــــط جوي عند $100^\circ C$. عند أقل من $100^\circ C$ تكون ΔG° موجبة ويتكثـــــف تلقائيـــاً وعند أعلى من $100^\circ C$ تكون ΔG سالبة ويتبخر الماء السائل عند 1.0 ضغـــط جوي احسب ΔG° لهذا التفاعل عند $71^\circ C$ وعند $135^\circ C$.

التغير في الطاقة الحرة والشغل (أو التغير في الطاقة الحرة وجهد الخلية)

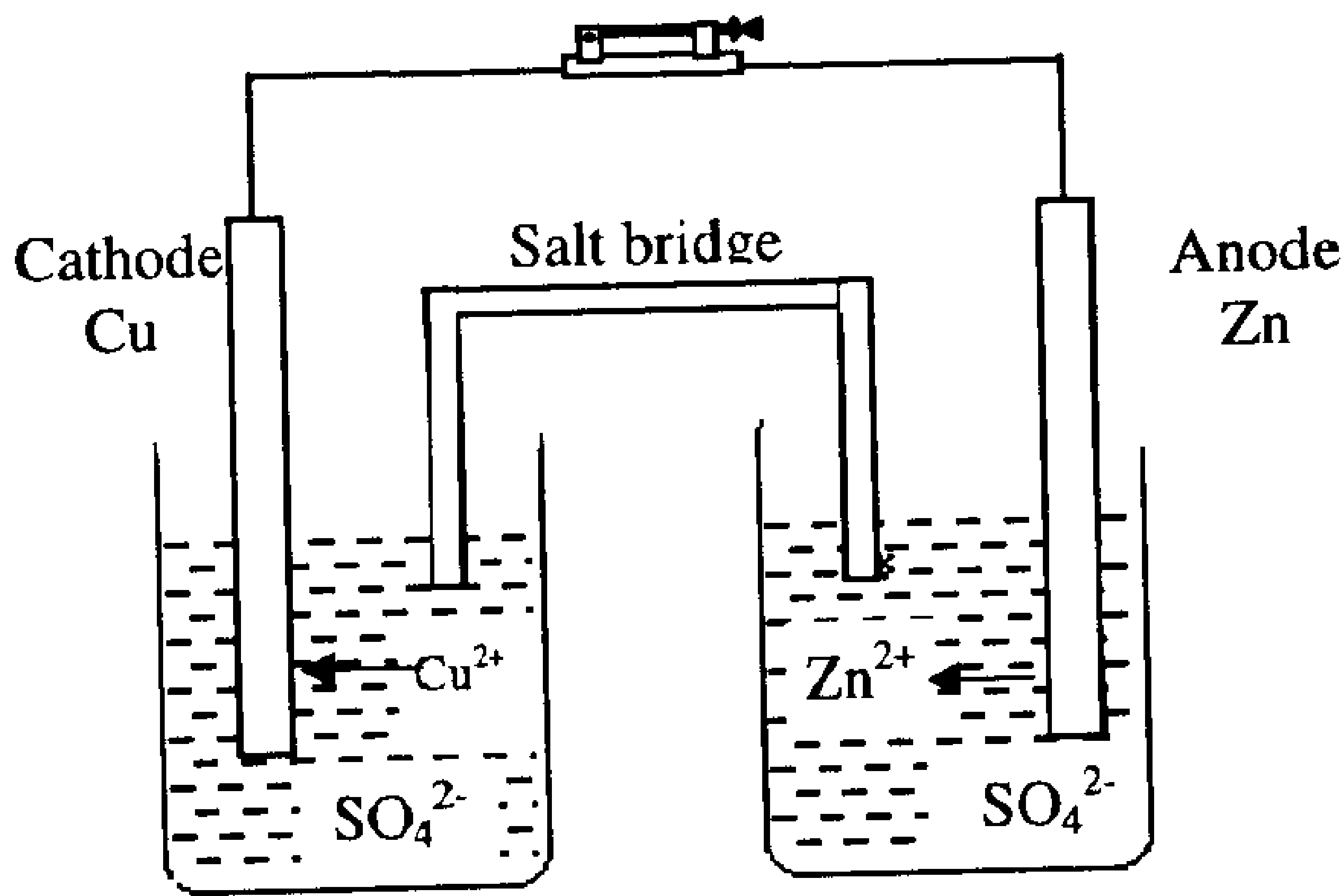
رأينا كيف نحسب ΔG من قيمة التغير في الانثالبي ΔH ،التغير في الانتروبي ΔS° وهو اتجاه عام ومفيد .ولكن هناك طريقة مباشرة أكثر للحصول على التغير في الطاقة الحرة على الأقل في تفاعلات الأكسدة والاختزال حيث بين جيبس أن التغير في الطاقة الحرة ΔG هو مقياس للشغل المفيد (useful work) الذي يمكن الحصول عليه من تفاعل أكسدة واختزال. وعمليا الشغل المفيد (الكهربائي) يمكن الحصول عليه بسهولة بقياس الشغل الكهربائي الحاصل من الخلية التي يحدث فيها تفاعل الأكسدة والاختزال ويجب هنا أن نفرق بين حالتين (أ) & (ب)

(أ) تفاعل تلقائي يحدث في خلية فولتية حيث ΔG هنا سالبة ويكون أقصى كمية ممكنة من الطاقة الكهربائية والتي يمكن الحصول عليها من الخلية عدديا تساوي ΔG فمثلا في الخلية الفولتية الممثلة بالشكل التالي حيث يحدث التفاعل التلقائي عند $25^\circ C$.

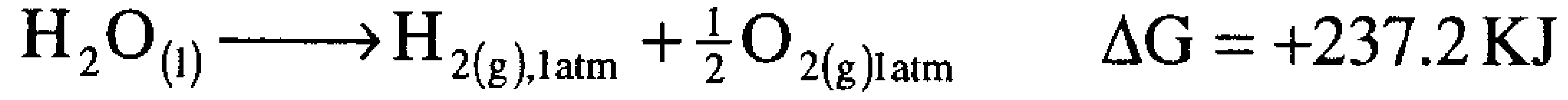


$$Zn_{(s)} + Cu^{+2}_{aq1M} \longrightarrow Zn^{+2}_{aq1M} + Cu_{(s)} \qquad \Delta G = -212\,KJ$$

كمية الطاقة الكهربائية تساوي $212\,KJ$ وليس أكثر حيث قيمة ΔG هي القيمة الأعلى أو الحد الأعلى لكمية الطاقة الكهربائية التي يمكن الحصول عليها من التفاعل.



(ب) تفاعل غير تلقائي في خلية الكتروليتية هنا ΔG تساوي كمية موجبة ولكـــي تجعل التفاعل يحدث لابد من إمداد كمية من الطاقة الكهربائية على الأقل تســـاوي ΔG ومثال لذلك التفاعل الالكتروليتي للماء



$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_{2(g),1atm} + \frac{1}{2}O_{2(g)1atm} \qquad \Delta G = +237.2\,KJ$$

إذا لتحليل 1.0 مول من الماء لابد وأن نمد التحليل بمقدار 237.2 KJ على الأقـــل من الطاقة الكهربائية ربما من بطارية ونســـتطيع قيـــاس ΔG بقيـــاس الطاقـــة الكهربائية الناتجة من خلية فولتية ولكن يمكن الاستعاضة عن ذلـــك بقيـــاس جـــهد الخلية الذي هو يتناسب مع كمية الطاقة أو بحسابها من المعادلة

$$\Delta G^{\circ}(\text{in KJ}) = -96.5\,n\,E^{\circ}$$

حيث ΔG هي الطاقة الحرة القياسية للتفاعل عند $25^{\circ}C$،، E° الجـــهد القياســـي، n عدد مولات e^- الالكترونات المنقولة في التفاعل

من المعادلة $\Delta G^{\circ}(KJ) = -96.5\,n\,E^{\circ}$

إي أن ΔG° & E° لها إشارة موجبة وهذا معقول ومتوقع حيث للتفاعل التلقـــائي ΔG° سالبة، E° موجبة وللتفاعل غير التلقائي ΔG° موجبة ، E° سالبة ولتوضيـــح ذلك من التفاعل



$$Zn_{(s)} + Cu^{+2}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{+2}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

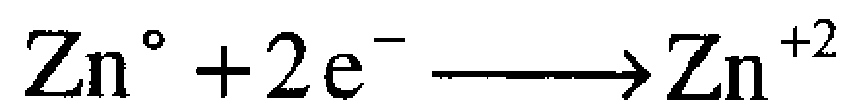
$$E^{\circ} = +1.10\,V \ \text{،} \ n = 2\,e^-$$

حيث 2 مول من e^- مطلوبة لاختزال 1 مول من Cu^{+2}

2 مول من e^- ينتج من أكسدة 1 مول من Zn



$$Cu^{+2} + 2e^- \longrightarrow Cu^{\circ}$$

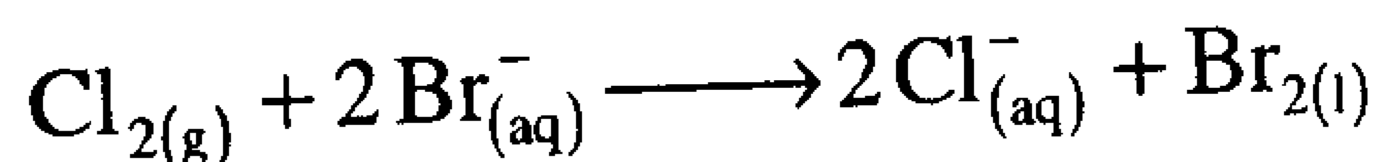


$$Zn^{\circ} + 2e^- \longrightarrow Zn^{+2}$$

وعليه يكون ΔG°

$$\Delta G^{\circ} = -96.5(2)(+1.1)\,KJ = -212.3\,KJ$$

إي أنه من السهل الحصول على ΔG° من E° في التفاعل الحاصل في خلية فولتية ومثال للتفاعل



$$Cl_{2(g)} + 2\,Br^-_{(aq)} \longrightarrow 2\,Cl^-_{(aq)} + Br_{2(l)}$$

احسب (أ) E°،(ب) ΔG°

(أ) $E^\circ = E^\circ_{red}(Cl_2 \longrightarrow Cl^-) + E^0_{ox}(Br^- \longrightarrow Br_2)$

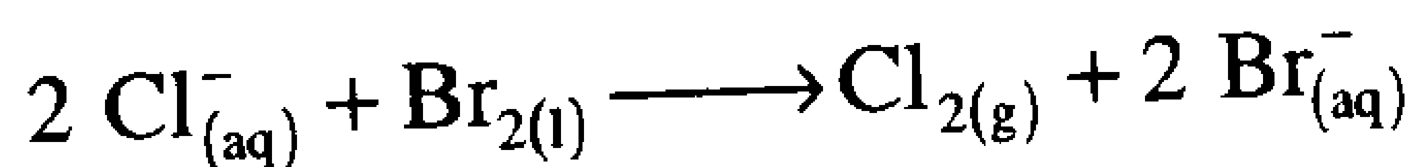
من الجدول (14−1)

(أ) $E^\circ = +1.36\,V - 1.07\,V = +0.29\,V$

$n = 2e^-$ حيث 2 مول من e^- مطلوبة لاختزال 1 مول مـــن Cl_2 أو أكســدة 2 مول من Br^-

(ب) $\Delta G^\circ = -96.5(2)(+0.29) = -56\,KJ$

مثال آخر: احسب ΔG° للتفاعل



$$2\,Cl^-_{(aq)} + Br_{2(l)} \longrightarrow Cl_{2(g)} + 2\,Br^-_{(aq)}$$

الإجابة $+56\,KJ$

مسائل محلولة في الكيمياء الحرارية

1- ماذا نعني بمصطلح الطاقة الكيميائية ؟

الحـــل : الطاقة الكيميائية عبارة عن اسم خاص يمثل الطاقة الكامنة التي تنتج عن قوى التجاذب التي تربط الذرات إلى بعضها البعض في المركبات .

2- كم عدد الجولات الموجودة في 458 k cal،وكذلك كم كيلو جول ؟

الحـــل : 4.184 J $\longrightarrow$ 1 cal

x $\quad$ 458×10^3 cal.

$$x=\frac{(458\times10^3 cal)(4.184\ J)}{1cal}$$

$$=1916.3\times10^3\ J=1916.3\ KJ$$

3- أي نوع من المواد تحتاج لطاقة أكثر لتخضع لزيادة في درجة حرارتها بمقدار خمس درجات ؟ المواد ذات السعة الحرارية النوعية العالية أم المواد ذات السعة الحرارية النوعية المنخفضة،اشرح .

الحـــل :

المواد ذات السعة الحرارية النوعية العالية تحتاج لطاقة أكثر لزيادة درجة حرارتها وينتج هذا من تعريف السعة الحرارية النوعية،التي هي عبارة عن كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة .
فمثلاً :

1 cal يرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء درجة مئوية واحدة .

1 cal يرفع درجة حرارة جرام واحد من الحديد 10 درجات .

علما أن C_{Fe} > C_{H_2O} .

4- وضح لماذا يعتبر الماء ذي السعة الحرارية العالية عامل مساعد في حماية الجسم البشري ضد التغيرات الحرارية في الوسط المحيط به ؟

الحـــل :

من المعلوم أن جسم الإنسان يحتوي في تكوينه على 60% من وزنه ماء تقريباً وحيث إن السعة الحرارية للماء تعد مرتفعة فهي تؤمن له استقرار في التبدلات المفاجئة في الجو المحيط لأن تبخر الماء يحتاج لطاقة كبيرة جداً .

5- ما مقدار الحرارة بواحدة الجول اللازم سحبها من (225 gm) من الماء لتنخفض درجة الحرارته من 25°C إلى 10°C (كأس شراب من الليمون البارد) ؟ .

الحـــل:

$$Q=mC\left(T_2-T_1\right)$$

$$Q=225\times4.184\ (298.15-283.15)$$

$$=14121\ \ J=14.121\ \ kJ$$

6- يحتوي النسيج الدهني على 85% دهناً و15% ماء . إن التكسير التام للدهن وتحويله إلى CO_2 و H_2O يرافقه تحرر طاقة مقدارها 9.0 kcal/gm (من الدهن في النسيج الدهني) ؟ .

آ) كم كيلو كالوري ينطلق من فقدان 1.0 Lb (رطل) من النسيج الدهني (برنامج لإنقاص الوزن - ريجيم) .

ب) شخص يركض (8.0 mils/h) يصرف خلالها 5.0×10^2 kcal من الطاقة الإضافية . ما هي المسافة التي يتوجب على هذا الشخص أن يركضها ليحرق 1.0 Lb من النسيج الدهني .

آ)

الماء	الدهن	بنية النسيج الدهني
15	85	100
	X	453.6 gm (1.0 Lb.)

$$\text{دهن}\ x=\frac{85\times453.6}{100}=385.56\ \ gm$$

$1 \; gm$ دهن $\longrightarrow 9.0 \; kcal$

$385.56 \; gm \qquad y$

$$y = \frac{9 \times 385.6}{1} = 3.47 \times 10^3 \quad kcal$$

ب)

$8 \quad miles \longrightarrow 500 \quad kcal$

$z \qquad\qquad 3470 \quad kcal$

$$z = \frac{3470 \times 8}{500} = 55.52 \quad miles$$

7- احسب السعة الحرارية المولية للحديد بواحدة J/mol k إذا علمت أن السعة الحرارية النوعية للحديد 0.4498 J/gm.k،واحسب السعة الحرارية المولية للايثانول بواحدة J/mol.k إذاعلمت أن السعة الحرارية النوعية له تساوي 0.586 cal /gm.k .

الحل :

السعة الحرارية المولية = الكتلة المولية × السعة الحرارية النوعية

السعة الحرارية المولية للحديد $= 56 \frac{gm}{mol} \times 0.4498 \frac{J}{gm.k} = 25.19 \; J/mol k$

السعة الحرارية المولية للايثانول $= 46 \frac{gm}{mol} \times 0.586 \frac{cal}{gm.k}$

$= 26.95 \; cal./mol.k = 112.79 \; J/mol.k$

8- ماذا نعني بمفهوم النظام والوسط المحيط ؟ .

الحل :

النظام هو الجزء من العالم الفيزيائي الخاضع لمدى دراستنا . وكل ماعداه يمثل الوسط المحيط .

الوسط المحيط : هو كل شيء يحيط بالنظام ماعدا النظام نفسه .

9- ما هو المصطلح الآخر لإنتالبية النظام،وماذا تعنـــي $H_{initial}$ و H_{final} مـــن أجل نظام يخضع لتغير ما ؟ .

الحـــــل :

الإنتالبية هي مقدار الطاقة الكلية للنظام عند ضغط ثابت .

المصطلح الآخر الذي يعبر أيضاً عن الإنتالبية هو المحتوى الحـــــراري Heat content

H_{final} – إنتالبي النظام في الحالة النهائية .

$H_{initial}$ – إنتالبي النظام في الحالة الأولية .

$\Delta H = H_{final} - H_{initial}$ تغير الانتالبي المرافق لتحويل النظام من الحالـة الأولية إلى الحالة النهائية .

$\Delta H = H_{prod} - H_{react}$ تغير الإنتالبي المرافق لتفاعل كيميائي

حيث H_{prod} انتالبي المواد الناتجة عن التفاعل الكيميائي

H_{react} إنتالبي المواد الداخلة في التفاعل الكيميائي .

$\Delta H(+)$ تفاعل ماص للحرارة

$\Delta H(-)$ تفاعل طارد للحرارة

10- ما نوع الدراسة التي يقدمها لنا المسعر الحراري ؟ .

الحـــــل :

نحسب بواسطة المسعر الحراري كميات الحــــرارة المرافقـة للتفــاعلات الكيميائية سواء المنطلقة أو الممتصة .

11- ما هي أنواع التفاعلات التي يستخدم فيها المسعر الحراري ؟ .

الحـــل :

يستخدم المسعر الحراري غالباً لقياس حرارة احتراق المـــــواد العضويـــة الصلبة والسائلة والتفاعلات الغازية عند حجم ثابت .

12- لماذا لا تعتبر حرارة التفاعل المقاسة في المسعر الحراري هي تغير الانتالبيه ΔH؟

الحل :

الإنتالبيه مرتبطة بدراسة كميات الحرارة تحت ضغط ثابت في حين نرى أن كميات الحرارة المقاسة في المسعر الحراري تتم عند حجم ثابت .

13- يتفاعل حمض النيتريك مع هيدروكسيد البوتاسيوم وفق مايلي :



$$HNO_{3(aq)} + KOH_{(aq)} \longrightarrow KNO_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$$

أجرى طالب تجربه بأن أخذ 55 ml من HNO_3 تركيزه 1.3 M ووضعها في وعاء التفاعل في المسعر الحراري،وقد لاحظ أن درجة الحرارة تساوي 23.5 °C،ثم أضاف 55 ml من KOH تركيزه 1.3 M أيضا عند درجة الحرارة نفسها (23.5 °C)، وبعد المزج السريع للمادتين وجد أن درجة الحرارة أصبحت 31.8 °C. احسب حرارة التفاعل الكيميائي بوحدة cal. وبواحدة J،مفترضا أن السعة الحرارية النوعية لكل المحلول تساوي 1.0 cal./gm °C،وأن كثافة المحلول كله تساوي 1.0gm/ ml احسب حرارة التفاعل من أجل 1 مول من الحمض بواحدة k.cal/mol .

الحل :

$$Q = m_1 C_1 (T_2 - T_1) + m_2 C_2 (T_2 - T_1)$$
$$Q = V_1 d_1 C_1 (T_2 - T_1) + V_2 d_2 C_2 (T_2 - T_1)$$

$$Q = 55 \times 1 \times 1(31.8 - 23.5) + 55 \times 1 \times 1(31.8 - 23.5)$$
$$= +456.5 + 456.5 = +913 \text{ cal.}$$
$$= +913 \text{cal.} \times (4.184 \frac{J}{\text{cal.}}) = +3820 \ J$$

1000 ml	تحوي	1.3 mol	0.0715 mol	تعطي	− 913 cal.
55 ml		X	1 mol		Y

$$x=\frac{1.3\times 55}{1000}=0.0715 \quad mol\,(HNO_3)$$

$$y=\frac{-913\times 1}{0.0715}=-1277\times 10^3 \quad cal./mol$$

14- تم تفاعل كيميائي في مسعر حراري رافقه انطلاق كمية من الحـــــرارة مقدارها 16.44 KJ فإذا علمت أن درجة حرارة المسعر قبل بداية التفاعل كانت 23.518 °C وأن السعة الحرارية للمسعر والنظام 1856 KJ/°C احسب درجة الحرارة النهائية للمسعر ؟ .

الحل :

$$Q = C\,(T_2 - T_1)$$
$$+16.44 = 18.56\,(T_2 - 23.518)$$
$$+16.44 + 436.49 = 18.56\,T_2 \quad \Rightarrow \quad T_2 = 24.40\ ^\circ C$$

15- تم تفاعل كيميائي في مسعر حراري ورافقه انطلاق كميـــة مـــن الطاقـــة مقدارهـــا 1.05×10^4 J وقد سببت ارتفاعـــا في درجـــة حرارة المسعر إلي 26.13 °C إذا علمـــت ان الســـعة الحراريـــة (النظـــام) تســـاوي 26.6 KJ/°C، فما هي درجة حرارة المسعر الحراري الابتدائية ؟ .

الحل :

$$Q = C\,(T_2 - T_1)$$
$$10.5 = 26.6(26.13 - T_1)$$
$$0.395 = 26.13 - T_1 \Rightarrow$$
$$T_1 = 26.13 - 0.395 = 25.735\ ^\circ C$$

16- محلول من حمض الـــهيدروكلوريك (HCl) المخفـــف كتلتـــه 610.29 gm يحتوي على 0.33183 mole من (HCl) تعادل بشكل تام في مســـعر حـــراري بواســـطة محـــلول NaOH كتـــلته 615.31 gm مـــن محـــلول مخـــفف (قـــابل للمقارنة) وقد ارتفعـــت درجـــة الحـــرارة من 16.784 °C إلـــى 20.610 °C

إذا كانت السعة الحرارية النوعية لمحلول حمض الهيدروكلوريك 4.031 J/gm°C،
والسعة الحرارية النوعية لمحلـــول هيدروكســيد الصوديــوم 4.046 J/gm.°C،
والسعة الحرارية للمسعر تساوي 77.99 J/C .

استخدم هذه المعطيات لحساب انتالبية التعادل وفقـــاً للتفــاعل التـــالي :



$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(aq)}$$

الحــــل :

للحمض HCl NaOH للمسعر

$$Q_{tot.} = m_1\ C_1\ \Delta T + m_2\ C_2\ \Delta T + C_3\ \Delta T$$
$$= 610.29 \times 4.031 \times 3.826 + 615.31 \times 4.046 \times 3.826 + 77.99 \times 3.826$$
$$= 19.24 \quad KJ$$

حرارة التعادل لتفاعل حمض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الصوديوم من اجـــل كميـــة 0.33182 mol تســـــاوي : $\Delta H = -19.24$ KJ

ومن أجل مول واحد تساوي $\Delta H = -57.97$ KJ / mol

17– لماذا يتوجب علينا دائماً الرجوع إلى الحالات القياسية المرجعيـــة لكــل مــن درجة الحرارة والضغط،عندما نريد مقارنـــــة أو دراســـة حـــرارة التفـــاعل من أجل تفاعلات مختلفة .

الحــــل :

لأنه لا يمكن مقارنة تغير انتالبية تفاعلات مختلفـــة مـــع بعضـــها إلا إذا أرجـــعت جميعها إلى شروط قياسية واحدة وهي : درجة الحرارة 25 °C (وهـــي أكبر بمقدار صغير من درجة حرارة الغرفة) والضغط 1 atm. . وهو يقابل تقريباً الضغط الجوي العادي .

18– بماذا نميز المعادلات التيرموكيميائية عن المعادلات الكيميائية العادية ؟ .

الحــــل :

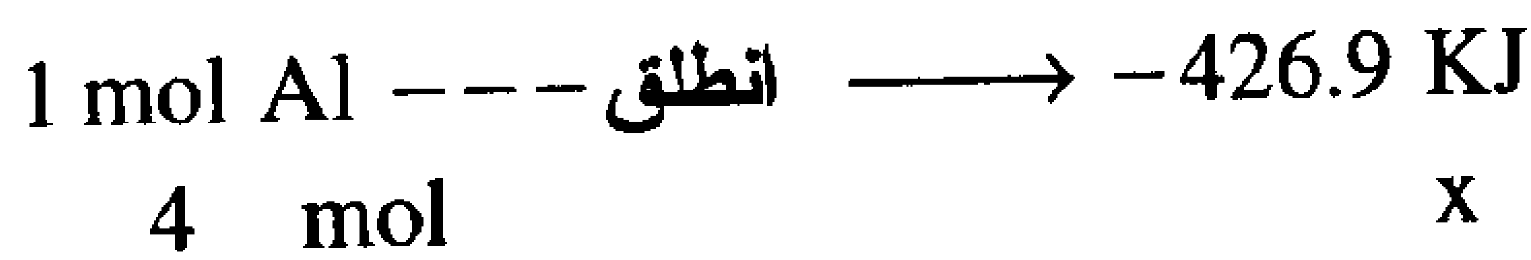
الحـــل :

تميز المعادلات التيرموكيميائية،بإضافة دليل صغير أسفل المادة ليدل على الحالة الفيزيائية للمادة المشاركة في التفاعل،كما يذكر الأثر الحراري للتفاعل على يمين المعادلة .

19- تفاعل الألمنيوم مع أكسيد الحديد Fe_2O_3 ونتج بنهاية التفاعل أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 وحديد ،وقد وجد أنه من أجل كل مول من الألمنيوم المستخدم انطلقت كمية من الطاقة قدرها 426.9 KJ عند الشروط القياسية .
اكتب المعادلة التيرموكيميائية التي تبين تفاعل 4.0 مول من الألمنيوم علماً أن جميع المواد في الحالة الصلبة .



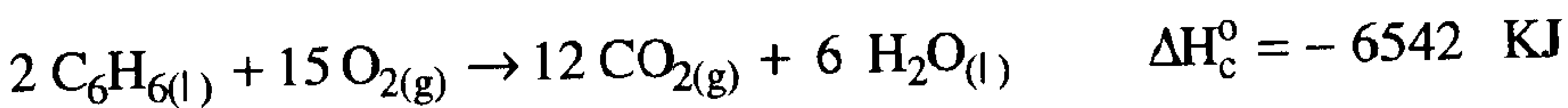
$$4\,Al_{(s)} + 2Fe_2O_{3_{(s)}} \longrightarrow 2Al_2O_{3_{(s)}} + 4Fe_{(s)}$$



$$1\ mol\ Al --- \text{انطلق} \longrightarrow -426.9\ KJ$$
$$4\ mol \qquad\qquad x$$

$$x = \frac{-426.9 \times 4}{1} = -1707.6\ KJ$$

20- تغير الانتالبيه القياسية ΔH_r^o للتفاعل التالي(حرق البنزين C_6H_6 السائل) يساوي 6542 KJ - وفق المعادلة :



$$2\,C_6H_{6(l)} + 15\,O_{2(g)} \rightarrow 12\,CO_{2(g)} + 6\,H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_c^o = -\,6542\ KJ$$

مقاسة تحت شروط قياسية . ماهي قيمة ΔH_c^o من أجل حرق 1.5 mol من البنزين السائل ؟ .

الحـــل :

واضح من المعادلة أن كمية الحرارة المنطلقة تعادل احتراق 2 mol من البنزين، أي :

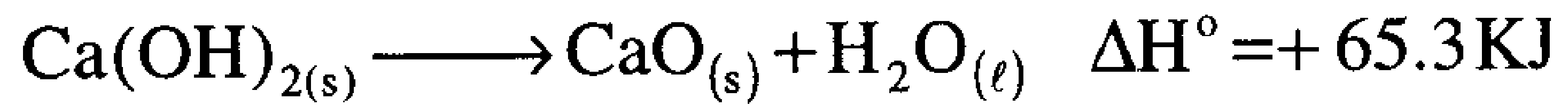


$$2\ mol\ C_6H_6 \longrightarrow -6542\ KJ$$

$$1.5\ mol \qquad x$$

$$x = \frac{-6542\ KJ \times 1.5\ mol}{2\ mol} = -4906.5\ KJ$$

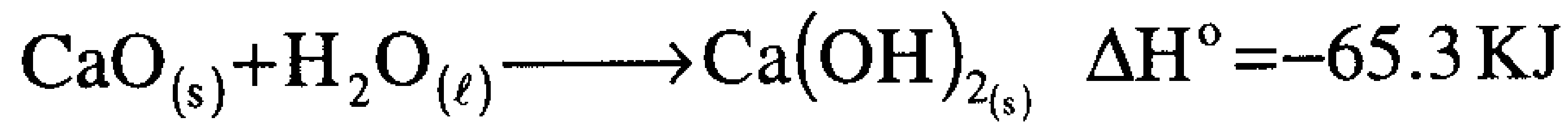
21- تمثل المعادلة الترموكيميائية التالية نزع الماء من هيدروكسيد الكالسيوم من أجل تحضير أكسيد الكالسيوم CaO المادة الموجودة في الأسمنت.



$$Ca(OH)_{2(s)} \longrightarrow CaO_{(s)} + H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H^\circ = +65.3\,KJ$$

وان واحدة من التفاعلات التي تتم في الأسمنت عند إضافة الماء هي عكس المعادلة السابقة . اكتب المعادلة التيرموكيميائية من أجل تفاعل 10 mol من أكسيد الكالسيوم مع الماء عند شروط قياسية .

الحـــل :



$$CaO_{(s)} + H_2O_{(\ell)} \longrightarrow Ca(OH)_{2(s)} \quad \Delta H^\circ = -65.3\,KJ$$

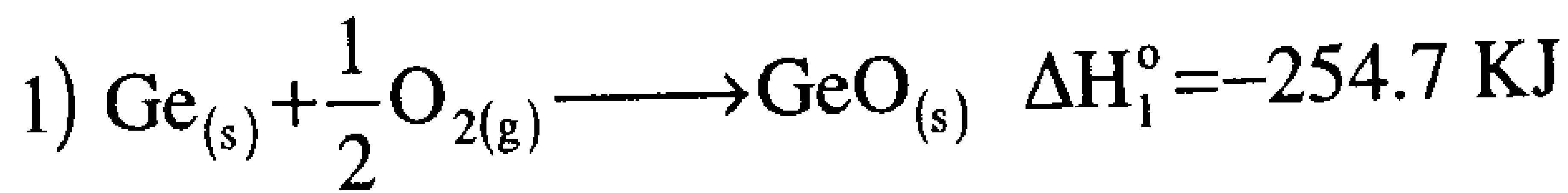


$$1\ mol(CaO)_s \ ----\text{انطلق} \longrightarrow -65.3\ KJ$$

$$10\ mol \qquad x$$

$$x = \frac{-65.3 \times 10}{1\,mol} = -653.0\ KJ$$

22- أرسم المخطط الطاقي الخاص بتغير الانتالبية من أجل تحول عنصر الجرمانيوم $Ge_{(s)}$ إلى أكسيد جرمانيوم $GeO_{2(s)}$ بخطوة واحدة . ومن ثم ارسم تغير الانتالبية عندما يمر التفاعل بمرحلتين حيث يتشكل في المرحلة الأولى $GeO_{(s)}$ ومن ثم $GeO_{2(s)}$،علماً أن التفاعلات الكيميائية التالية تجسد عملية الأكسدة :

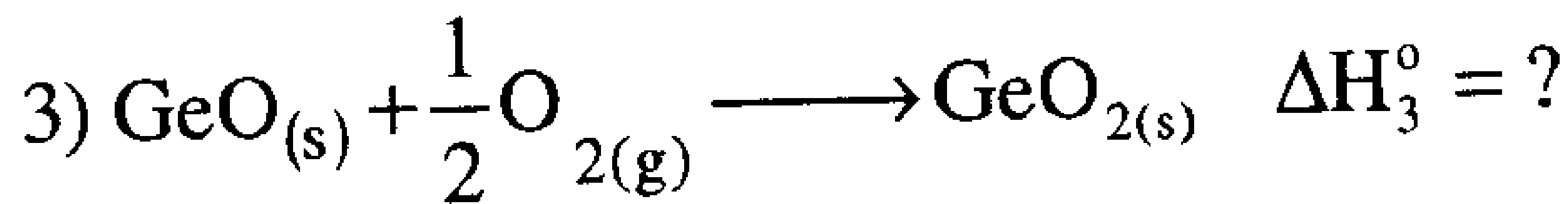


$$1)\ Ge_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow GeO_{(s)} \quad \Delta H_1^o = -254.7\ KJ$$



$$2)\ Ge_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow GeO_{2(s)} \quad \Delta H_2^o = -534.7\ KJ$$

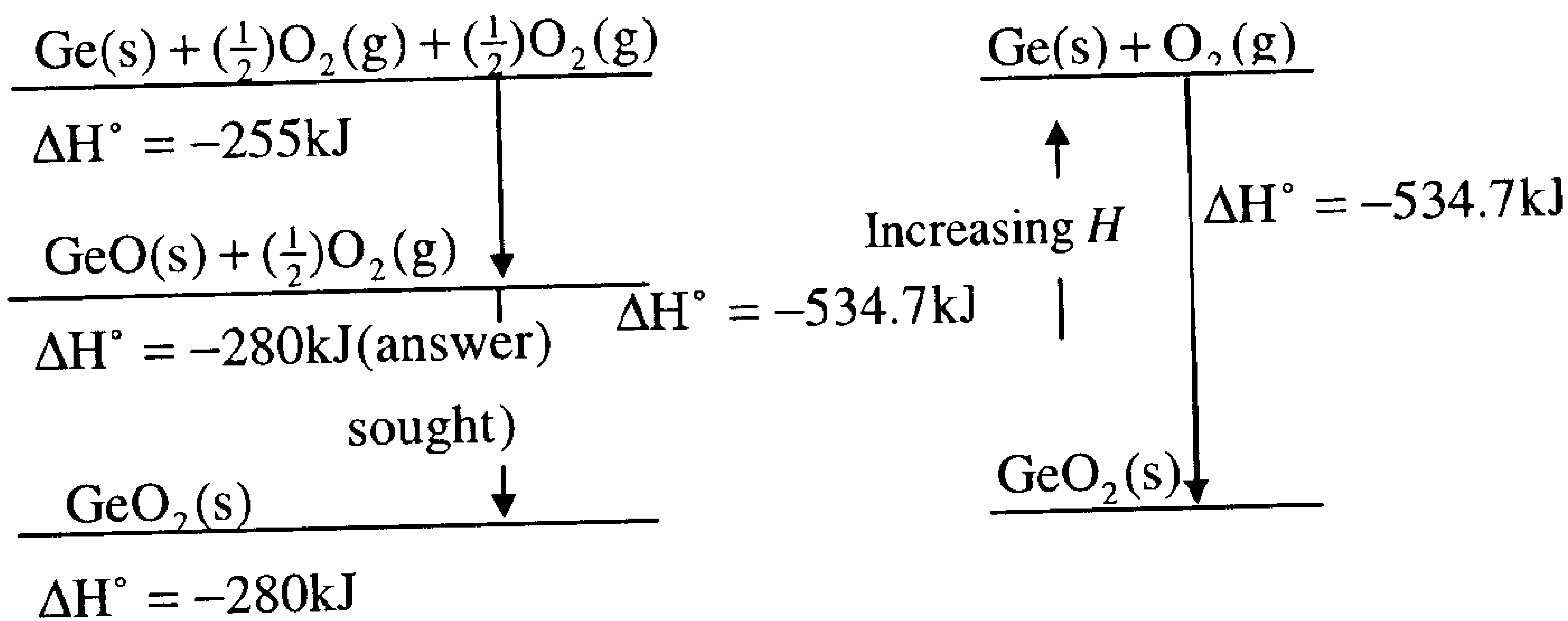
استخدم هذا المخطط لتحديد تغير الانتالبي ΔH_r^o من أجل التفاعل التالي:



$$3)\ GeO_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow GeO_{2(s)} \quad \Delta H_3^o = ?$$

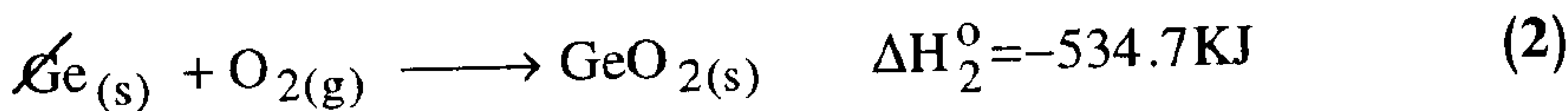
الحـــل :

نضرب المعادلة (1) بـ (−1) ثم نجمع هذه المعادلة مع المعادلة (2)
فنحصل على المعادلة (3) :

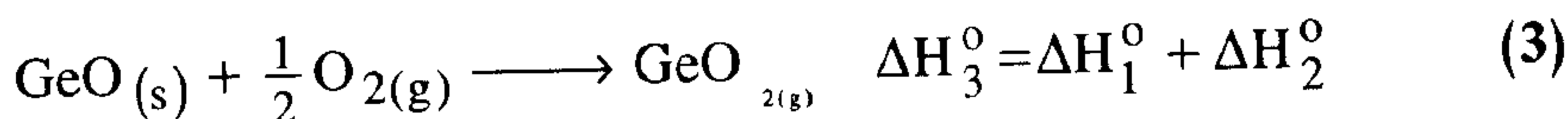




$$GeO_{(s)} \longrightarrow Ge_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \quad \Delta H_1^o = +254.7\ KJ \quad (1)$$



$$Ge_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow GeO_{2(s)} \quad \Delta H_2^o = -534.7KJ \quad (2)$$



$$GeO_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow GeO_{2(g)} \quad \Delta H_3^o = \Delta H_1^o + \Delta H_2^o \quad (3)$$

$$= +254.7 - 534.7 = -280.0\ KJ$$

23- عند احتراق (172 gm) من الهكسان العادي السائل $(C_6H_{14})_\ell$ بزيادة مــن الأكسجين يتكون غاز ثاني أكسيد الكربون $CO_{2(g)}$ والماء الســائل $H_2O_{(l)}$ وتنطلق كمية من الحرارة مقدارها (KJ 8326 -) عند الشروط القياسية .

1 - اكتب معادلة التفاعل الموزونة . 2- احسب الانتالبيــة القياسية لتكوين الهكسان العادي السائل $\Delta H_f^o(C_6H_{14})_l$،إذا علمت أن :

$$\Delta H_f^o(CO_2)_g = -393.5\,KJ/mol\,;\ \Delta H_f^o(H_2O)_\ell = -285.83\,KJ/mol$$

الحــــل : $C_6H_{14(\ell)} + \frac{19}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 7H_2O_{(\ell)}\ \Delta H_c^o = ?$

$$\Delta H_c^o = \sum \Delta H_f^o(prod.) - \sum \Delta H_f^o(react.)$$

يجب أن ننتبه هنا إلى أن الحرارة المنطلقة عن التفاعل هــي مــن أجــل 172gm ولذلك يتوجب حساب هذه الكمية من أجل 1.0 مول من الهكسان :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{172}{86} = 2\ \ mol$$

2 mol C_6H_{14} ----- تطلق → - 8326 KJ

1 mol x

$$x = \frac{-8326}{2} = -4163\ KJ/mole$$

$$\Delta H_c^o = \left[6\,\Delta H^o_{f(CO_2)_g} + 7\,\Delta H^o_{f(H_2O)_l}\right]_{prod.} - \left[\Delta H^o_{f(C_6H_{14})_l} + \frac{19}{2}\,\Delta H^o_{f(O_2)_g}\right]_{react.}$$

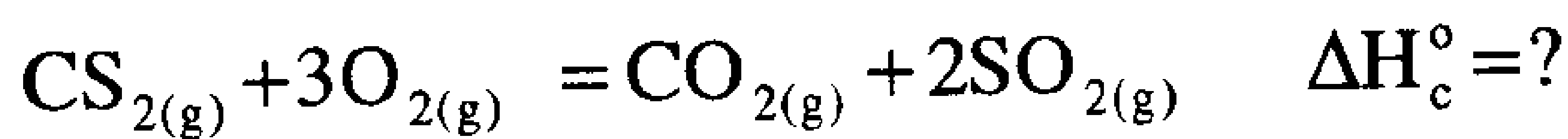
$$-4163 = [6\times-393.5 + 7\times-285.83] - [\Delta H^O{}_{f(c_6H_{14})}] + 0$$
$$= -2361 - 2000 - \Delta H^O{}_{f(c_6H_{14})}$$
$$\Delta H^O{}_{f(c_6H_{14})} = -198.81 kj/mole$$

24– احسب حرارة احتراق غاز ثاني كبريتيد الكربون لينتج غاز ثاني أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكبريت مع العلم أن حرارة التكوين هي :

$$\Delta H_f^o(SO_2)_g = -296.8\ KJ/mol\ ;\ \Delta H_f^o(CO_2)_g = -393.5\ KJ/mol$$

$$\Delta H_f^o(CS_2)_g = 117.1\ KJ/mol$$

الحـــــل : نكتب أولاً معادلة التفاعل ونوازنها،ثم نحسب انتالبية الاحتراق :



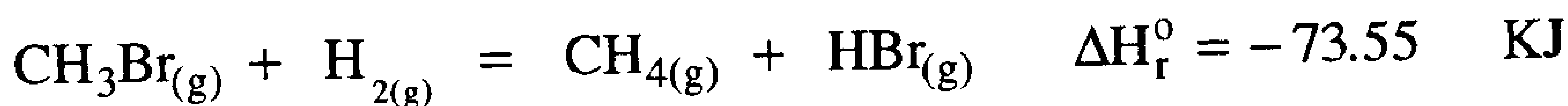
$$CS_{2(g)} + 3O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2SO_{2(g)} \qquad \Delta H_c^o = ?$$

$$\Delta H_c^o = [\Delta H_f^o(CO_2)_g + 2\Delta H_f^o(SO_2)_g] - [\Delta H_f^o(CS_2)_g + \Delta H_f^o(O_2)_g]$$

$$= [(-393.5) + 2(-296.8)] - [(117.1) + 0]$$

$$= -987.1 - 117.1 = -1104.2\ KJ/mol$$

25– احسب إنتالبية التكوين لمركب بـــروم المثيـل (CH_3Br) .مـن المعادلـة الترموكيميائية الأتية :



$$CH_3Br_{(g)} + H_{2(g)} = CH_{4(g)} + HBr_{(g)} \qquad \Delta H_r^o = -73.55\ \ KJ$$

علماً بأن :

$$\Delta H_f^o(CH_4)_g = -74.81\ KJ\ ;\ \Delta H_f^o(HBr)_g = -36.4\ KJ$$

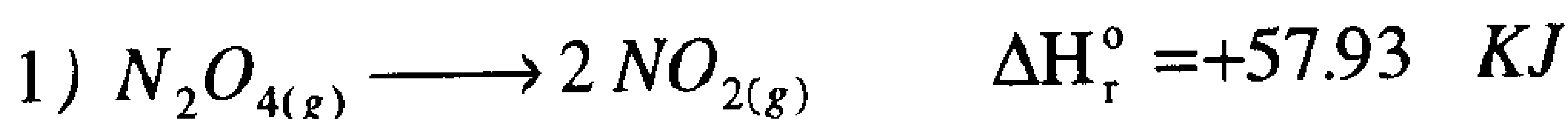
الحـــــل :

$$\Delta H_r^o = \sum \Delta H_f^o(prod.) - \sum \Delta H_f^o(react.)$$

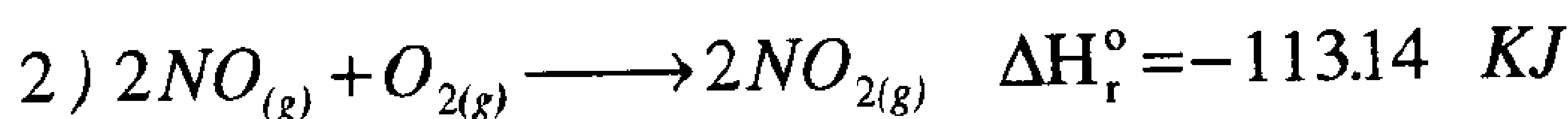
$$\Delta H_r^o = [\Delta H_f^o(CH_4)_g + \Delta H_f^o(HBr)_g] - [\Delta H_f^o(CH_3Br)_g + \Delta H_f^o(H_2)_g]$$

$$\Delta H_f^o(CH_3Br)_g = -74.81 - 36.4 + 73.55 = -37.66\ KJ/mol$$

26– بين كيف يمكن استخدام المعادلات التالية :

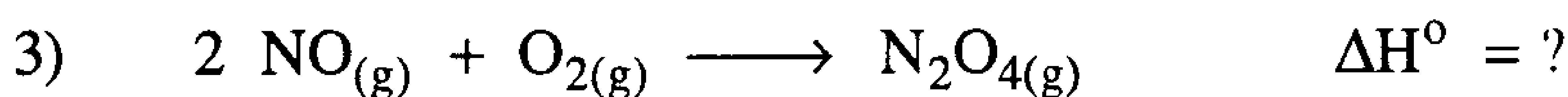


$$1)\ N_2O_{4(g)} \longrightarrow 2\,NO_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o = +57.93\ \ KJ$$



$$2)\ 2NO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o = -113.14\ \ KJ$$

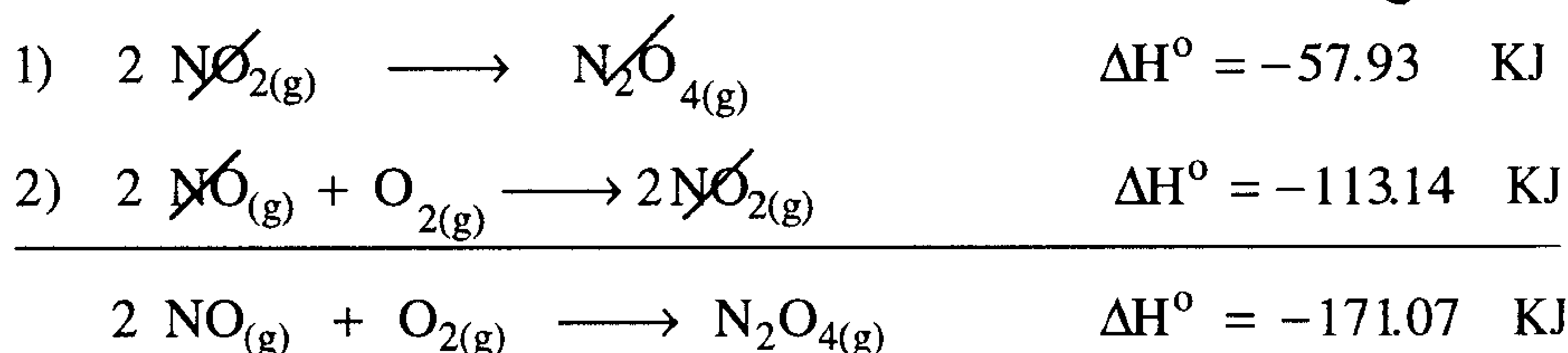
لحساب تغير الإنتالبية للتفاعل التالي :



$$3)\quad 2\ NO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)} \qquad \Delta H^o = ?$$

الحـــــل :

المعادلة المطلوبة تحوي N_2O_4 كناتج و NO و O_2 كمواد متفاعلة لذلك فانـــه من الواضح ضرورة قلب المعادلة (1) أي ضرب طرفيها بالعدد (-1) ومــــن ثــم جمعها مع المعادلة (2) فنجد :



$$1)\quad 2\ NO_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)} \qquad \Delta H^o = -57.93 \quad KJ$$

$$2)\quad 2\ NO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\ NO_{2(g)} \qquad \Delta H^o = -113.14 \quad KJ$$

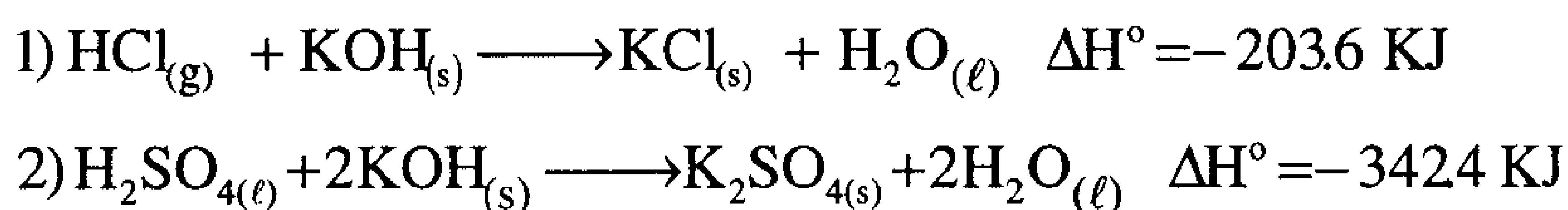
$$2\ NO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)} \qquad \Delta H^o = -171.07 \quad KJ$$

27- يمكن إنتاج كلوريد الهيدروجين الغازي مـــن تســخين مزيـــج مـــن حمــض الكبريتيك وكلوريد البوتاسيوم وفقاً للتفاعل التالي :



$$2KCl_{(s)} + H_2SO_{4(\ell)} \longrightarrow 2\,HCl_{(g)} + K_2SO_{4(g)}$$

احسب ΔH_r^o لهذا التفاعل بالاستفادة من المعادلات التيرموكيميائية التالية:

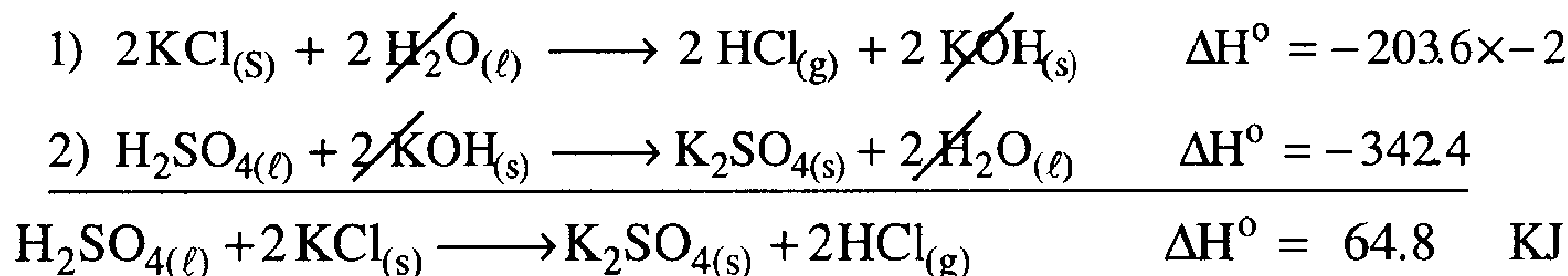


$$1)\ HCl_{(g)} + KOH_{(s)} \longrightarrow KCl_{(s)} + H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H^o = -203.6\ KJ$$

$$2)\ H_2SO_{4(\ell)} + 2KOH_{(s)} \longrightarrow K_2SO_{4(s)} + 2H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H^o = -342.4\ KJ$$

الحـــــل :

نضرب المعادلة (1) بالعدد (-2) ونجمعها إلى المعادلة (2) فنجد مايلي:

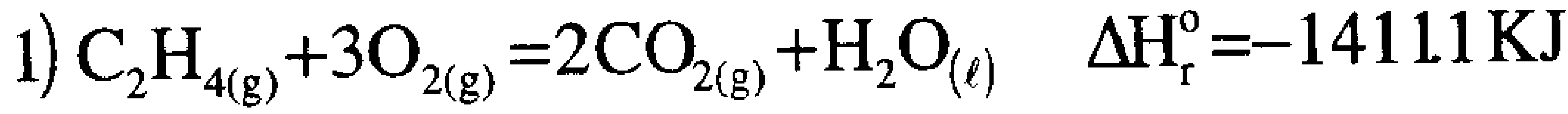


$$1)\quad 2KCl_{(S)} + 2\,H_2O_{(\ell)} \longrightarrow 2\,HCl_{(g)} + 2\,KOH_{(s)} \qquad \Delta H^o = -203.6\times-2$$

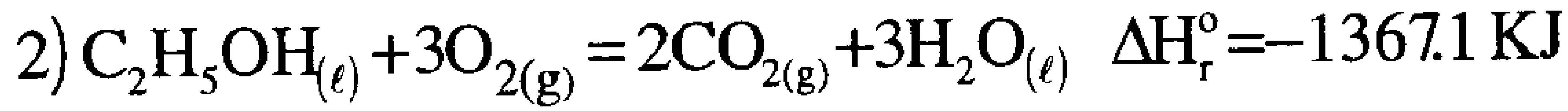
$$2)\quad H_2SO_{4(\ell)} + 2\,KOH_{(s)} \longrightarrow K_2SO_{4(s)} + 2\,H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H^o = -342.4$$

$$H_2SO_{4(\ell)} + 2KCl_{(s)} \longrightarrow K_2SO_{4(s)} + 2HCl_{(g)} \qquad \Delta H^o = \ 64.8 \quad KJ$$

28- يحضر الإيثانول $(C_2H_5OH)_l$ صناعياً من تفاعل الإيثيلين C_2H_4 مـــع المـــاء .
احسب إنتالبية هذا التفاعل بالاستفادة من المعادلات الترموكيميائية التالية :



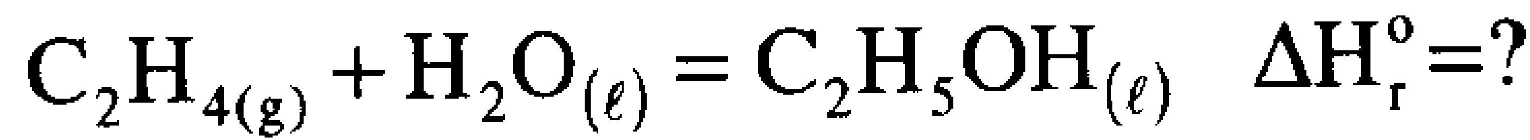
$$1)\ C_2H_{4(g)}+3O_{2(g)}=2CO_{2(g)}+H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_r^o=-1411.1\,KJ$$



$$2)\ C_2H_5OH_{(\ell)}+3O_{2(g)}=2CO_{2(g)}+3H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_r^o=-1367.1\,KJ$$

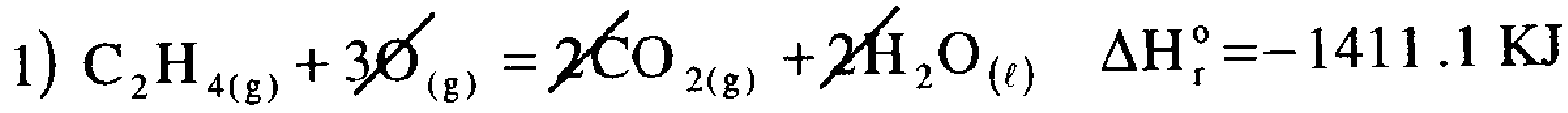
الحـــل :

نكتب المعادلة المطلوب حساب الإنتالبية من أجلها وهي :

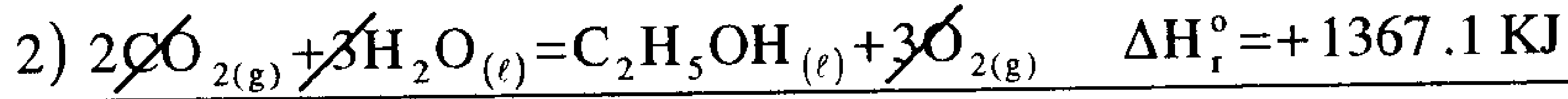


$$C_2H_{4(g)}+H_2O_{(\ell)}=C_2H_5OH_{(\ell)} \quad \Delta H_r^o=?$$

ونلاحظ أن الإيتانول مادة ناتجة عن التفاعل والإيتلين مـــادة متفاعلـــة،إذن نقـــوم بضرب المعادلة (2) بالعدد (-1) ثم نجمعها مع المعادلة (1) فنجد :



$$1)\ C_2H_{4(g)}+3O_{2(g)}=2CO_{2(g)}+2H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_r^o=-1411.1\,KJ$$



$$2)\ 2CO_{2(g)}+3H_2O_{(\ell)}=C_2H_5OH_{(\ell)}+3O_{2(g)} \quad \Delta H_r^o=+1367.1\,KJ$$

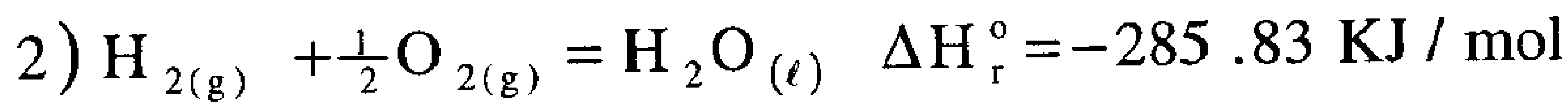


$$C_2H_{4(g)}+H_2O_{(\ell)}=C_2H_5OH_{(\ell)} \quad \Delta H_r^o=-44\ \ KJ$$

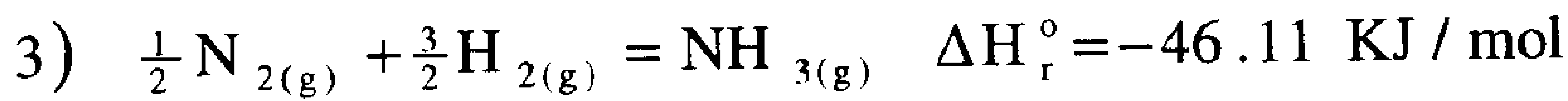
29- باســـتخدام قـــانون هيـــس احســـب حـــرارة احـــتراق (1.0 مـــول) مـــن الأمونيا $(NH_3)_g$ لتكوين ماء $(H_2O)_\ell$ وأكسيد النـــتريك $(NO)_g$ باســـتخدام المعادلات التالية:



$$1)\ \tfrac{1}{2}N_{2(g)}+\tfrac{1}{2}O_{2(g)}=NO_{(g)} \quad \Delta H_r^o=90.25\ \ KJ\ /mol$$



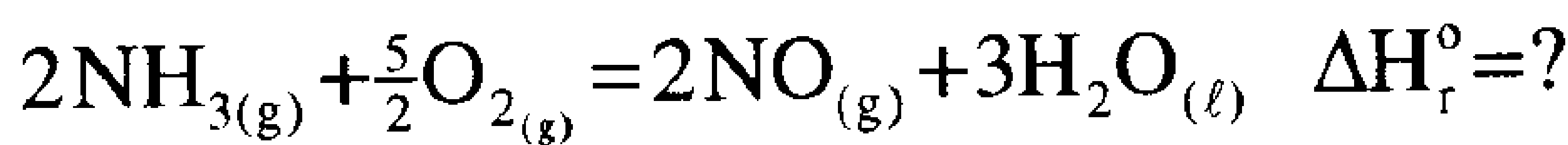
$$2)\ H_{2(g)}+\tfrac{1}{2}O_{2(g)}=H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_r^o=-285.83\ KJ\ /\ mol$$



$$3)\ \tfrac{1}{2}N_{2(g)}+\tfrac{3}{2}H_{2(g)}=NH_{3(g)} \quad \Delta H_r^o=-46.11\ \ KJ\ /\ mol$$

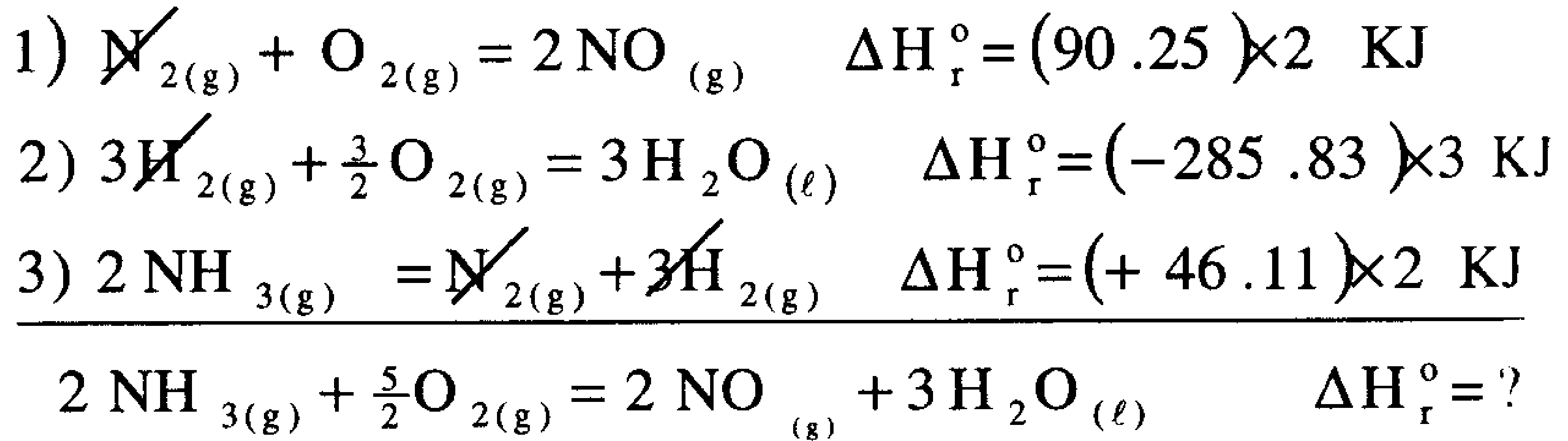
الحـــل :

نكتب أولاً معادلة احتراق الأمونيا ونوازنها كمايلي :



$$2NH_{3(g)}+\tfrac{5}{2}O_{2(g)}=2NO_{(g)}+3H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_r^o=?$$

بالتدقيق في معادلة احتراق الأمونيا نجد أن عدد جزيئات NO الناتجة هو (2) مما يستوجب ضرب المعادلة (1) بالعدد (2) وأن عدد جزيئات الماء هو(3) وهو ناتج تفاعل مما يستوجب ضرب المعادلة (2) بالعدد (3)،وكذلك ضرب المعادلة (3) بالعدد (2-) ونعيد كتابة المعادلات وفق ما يلي :



$$1)\ N_{2(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{(g)} \qquad \Delta H_r^o = (90.25)\times 2\ \ KJ$$

$$2)\ 3H_{2(g)} + \tfrac{3}{2}O_{2(g)} = 3H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H_r^o = (-285.83)\times 3\ KJ$$

$$3)\ 2NH_{3(g)} = N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o = (+46.11)\times 2\ \ KJ$$

$$2NH_{3(g)} + \tfrac{5}{2}O_{2(g)} = 2NO_{(g)} + 3H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H_r^o = ?$$

$$\Delta H_r^o = (90.25)\times 2 + (-285.83)\times 3 + (46.11)\times 2$$

$$= 180.50 + (-857.49) + 92.22 = -584.77\ \ KJ$$

و هذه القيمة هي من أجل احتراق (2 مول) :

$$\therefore \quad \Delta H_r^o = \frac{-584.77}{2} = -292.39 \qquad KJ/mol$$

30- حاول أن تحسب إنتالبية احتراق 1.7 جرام من الأمونيا من المسألة السابقة.

الحــــل :

نحسب أولاً عدد المولات الموجودة في 1.7 جرام :

$$M(NH_3) = 17\,gm/mol\ ;\ 1\,mol \longrightarrow 17\,gm$$

$$x\,mol \longrightarrow 1.7\,gm$$

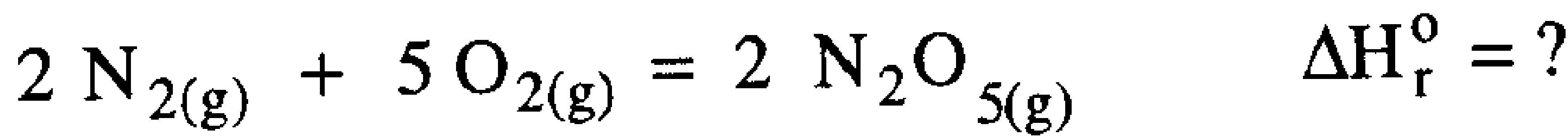
$$x = \frac{1.7 \times 1}{17} = 0.1 \quad mol$$

وتساوي حرارة احتراق 1.0 مول من (NH_3) -292.4 KJ

إذن حرارة احتراق 0.1 مول من (NH_3) y

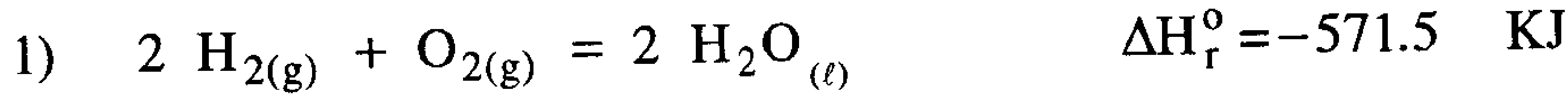
$$y = \frac{(-292.4)\times(0.1)}{1} = -29.4\ KJ/0.1mol$$

31- احسب حرارة التفاعل التالي :

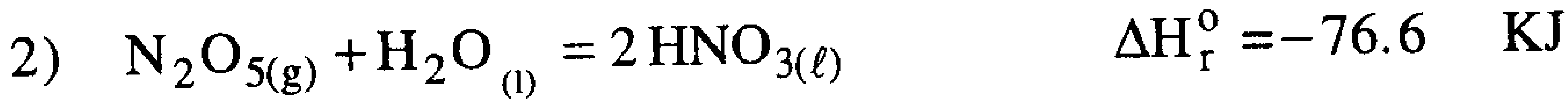


$$2\ N_{2(g)}\ +\ 5\ O_{2(g)}\ =\ 2\ N_2O_{5(g)} \qquad \Delta H_r^o = ?$$

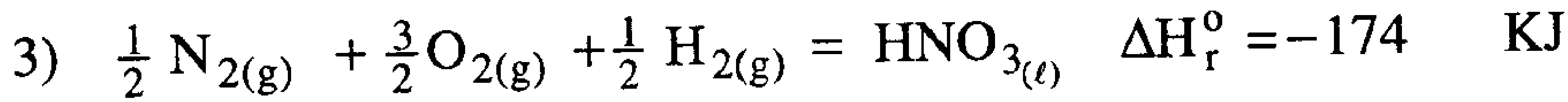
بالاستفادة من المعادلات الترموكيميائية التالية وباستخدام طريقة هيس :



$$1)\quad 2\ H_{2(g)}\ +\ O_{2(g)}\ =\ 2\ H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H_r^o = -571.5 \quad KJ$$



$$2)\quad N_2O_{5(g)} + H_2O_{(l)} = 2\,HNO_{3(\ell)} \qquad \Delta H_r^o = -76.6 \quad KJ$$



$$3)\quad \tfrac{1}{2}\ N_{2(g)}\ + \tfrac{3}{2}O_{2(g)}\ + \tfrac{1}{2}\ H_{2(g)}\ =\ HNO_{3(\ell)} \qquad \Delta H_r^o = -174 \quad KJ$$

الحـــل :

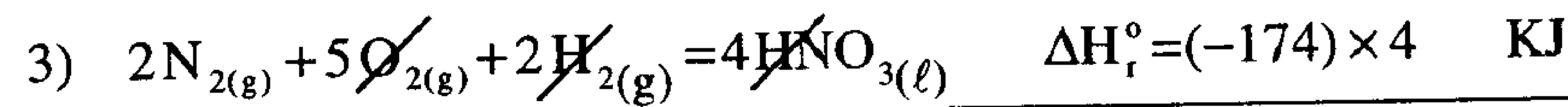
لكي نحصل على المعادلة المطلوبة (معادلة تكوين N_2O_5) نلاحـــظ أنـــه يتوجب ضرب المعادلة الأولى بالعدد (-1) والثانية بالعدد (-2) والثالثة بـــالعدد (4) ومن ثم نعيد كتابة المعادلات الثلاثة بعد الإجراء كما يلي :



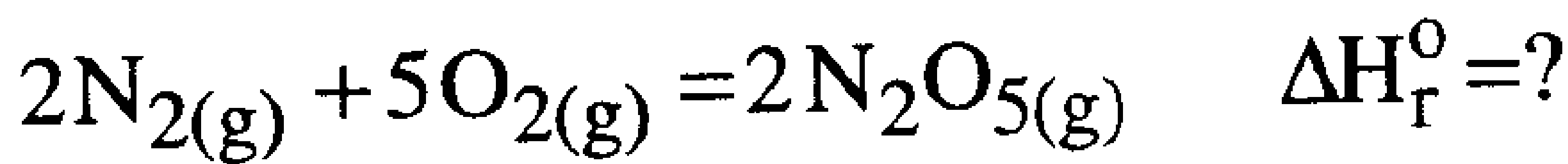
$$1)\quad 2H_2O_{(\ell)} = 2H_{2(g)} + O_2(g) \qquad \Delta H_r^o = +571.5 \quad KJ$$



$$2)\quad 4HNO_{3(\ell)} = 2N_2O_{5(g)} + 2H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H_r^o = (-76.6)\times(-2) \quad KJ$$



$$3)\quad 2N_{2(g)} + 5O_{2(g)} + 2H_{2(g)} = 4HNO_{3(\ell)} \qquad \Delta H_r^o = (-174)\times 4 \quad KJ$$



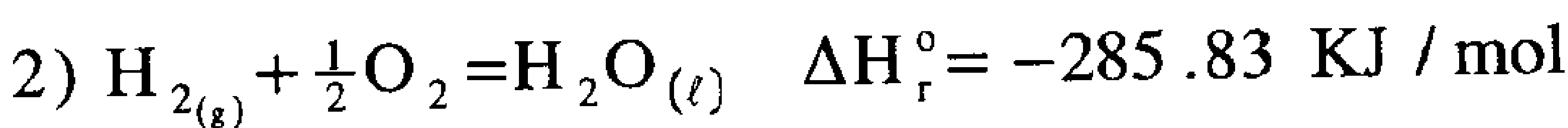
$$2N_{2(g)} + 5O_{2(g)} = 2N_2O_{5(g)} \qquad \Delta H_r^o = ?$$

$$\Delta H_r^o = (571.5) + (-76.6)(-2) + (-174)(4)$$
$$= 571.5 + 153.2 - 696$$
$$= +28.7\ KJ$$

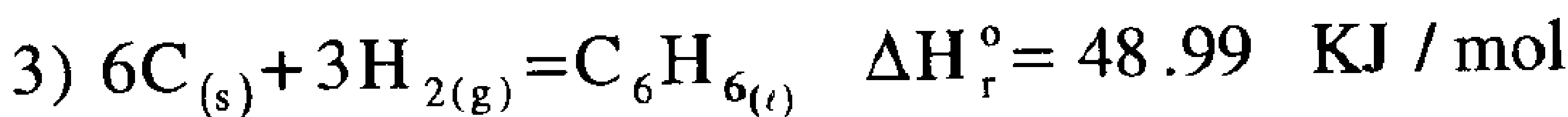
32- تطبيقاً لقانون هيس احسب حرارة احتراق 184 جرام من البنزين السائل حتى تشكل $CO_{2(g)}$ و $H_2O_{(l)}$ بالاستفادة من المعادلات الترموكيميائية التالية :



$$1)\ C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \qquad \Delta H_r^o = -393.52\ \ KJ/mol$$

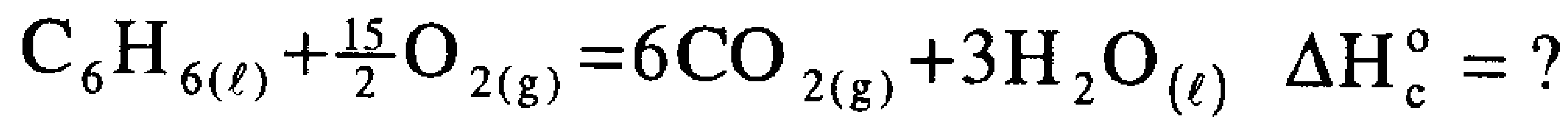


$$2)\ H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_2 = H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H_r^o = -285.83\ \ KJ/mol$$



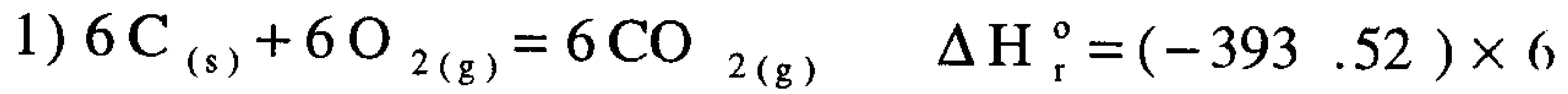
$$3)\ 6C_{(s)} + 3H_{2(g)} = C_6H_{6(\ell)} \qquad \Delta H_r^o = 48.99\ \ KJ/mol$$

الحــــل : نكتب أولاً معادلة احتراق البنزين :

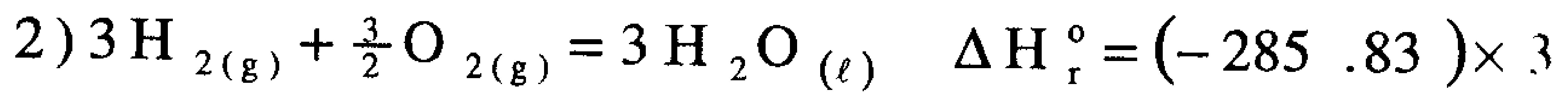


$$C_6H_{6(\ell)}+\tfrac{15}{2}O_{2(g)}=6CO_{2(g)}+3H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_c^\circ = ?$$

ندقق في هذه المعادلة ونقارن مع المعادلات المعطاة فنجد أنه يلزم ضرب المعادلـة الأولى بالعدد (6) والثانية بالعدد (3) والثالثة بالعدد (-1) ونعيد كتابة المعادلات كما يلي (منتبهين لتطبيق نفس الإجراء على الانتالبيات) .



$$1)\ 6C_{(s)}+6O_{2(g)}=6CO_{2(g)} \quad \Delta H_r^\circ=(-393.52)\times 6$$



$$2)\ 3H_{2(g)}+\tfrac{3}{2}O_{2(g)}=3H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_r^\circ=(-285.83)\times 3$$



$$3)\ C_6H_6=6C_{(s)}+3H_{2(g)} \quad \Delta H_r^\circ=-48.99$$



$$C_6H_{6(\ell)}+7.5O_{2(g)}=6CO_{2(g)}+3H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H^\circ=?$$

$$\Delta H_c^\circ=(-393.52)(6)+(-285.83)(3)+(-48.99)$$
$$=-2361.12-857.49-48.99=-3267.60\ KJ/mol$$

و هي حرارة احتراق 1.0 مول من البنزين، ولحساب حرارة احتراق 184 gm نجد:

$$n=\frac{m}{M}=\frac{184}{78}=2.36\ mol$$

$$\Delta H_c^\circ=\left(-3267.60\frac{KJ}{mol}\right)(2.36\,mol)=-7711.54\ KJ$$

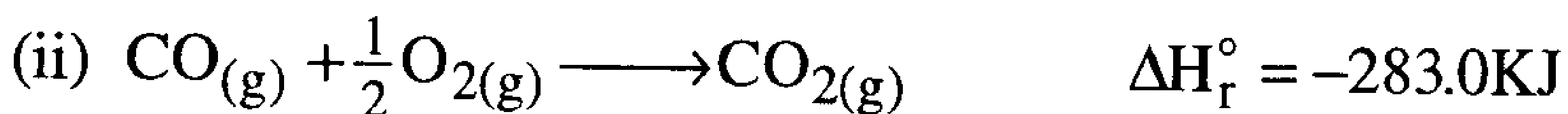
و هي حرارة احتراق 184 جرام من البنزين .

33- احسب الحرارة المتولدة (ΔH_r°) عن احتراق الكربون $(C)_s$ إلى أول أكسيد الكربون $(CO)_g$،بواسطة قانون هيس .

مستعيناً بالمعادلتين الآتيتين :



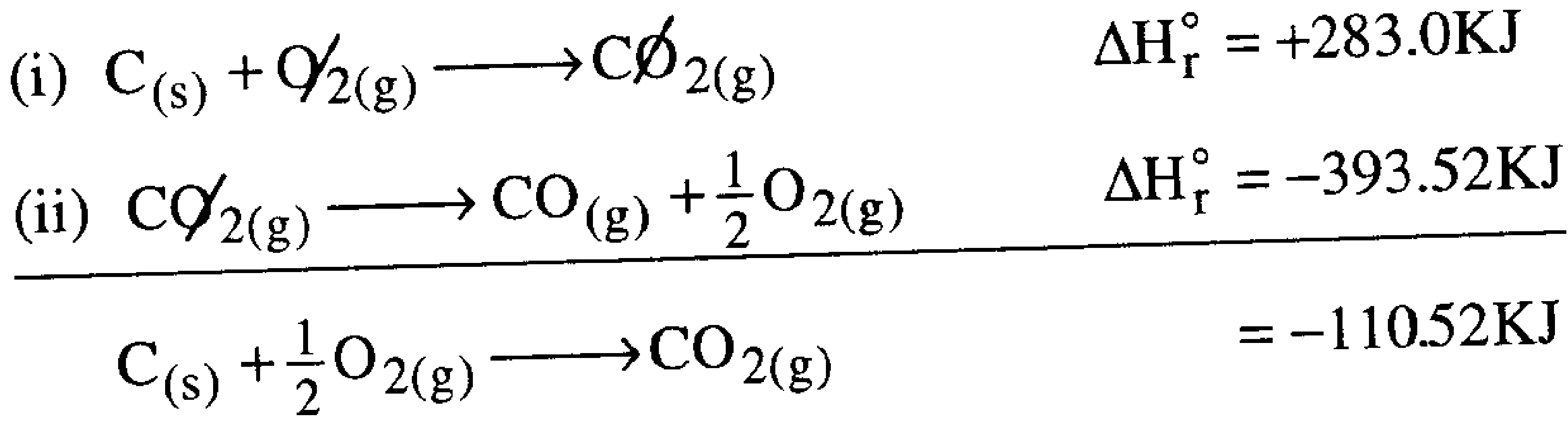
$$(i)\ C_{(s)}+O_{2(g)}\longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H_r^\circ=-393.52KJ$$



$$(ii)\ CO_{(g)}+\tfrac{1}{2}O_{2(g)}\longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H_r^\circ=-283.0KJ$$

الحــــل :

بقلب المعادلة (ii) أو ضربها في (-1) وجمعها مع المعادلة (I) نحصل على :



$$\text{(i)}\ C_{(s)} + \cancel{O_{2(g)}} \longrightarrow \cancel{CO_{2(g)}} \qquad \Delta H^{\circ}_{r} = +283.0KJ$$

$$\text{(ii)}\ \cancel{CO_{2(g)}} \longrightarrow CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \qquad \Delta H^{\circ}_{r} = -393.52KJ$$

$$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad = -110.52KJ$$

ملاحظة

من المتعذر أن تقاس الحرارة المتولدة عن احتراق الكربون إلى أول أكسيد الكربون مباشرة($C \rightarrow CO$) لأن عملية الأكسدة لن تتوقف تماماً عند تكوّن أول أكسيد الكربون لأكسدة الأخير إلى ثاني أكسيد الكربون بسهولة أكبر من أكسدة الكربون ولكن يمكن قياس الحرارة المتولدة عن احتراق الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون وأيضاً الحرارة المتولدة عن احتراق أول أكسيد الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون واستخدام قانون هيس كما هو مبين أعلاه . وهذه أحد النتائج المهمة لقانون هيس حيث يمكن جمع وطرح المعادلات الثيرموكيميائية للحصول على نتائج لا يمكن الحصول عليها معملياً .

34-آ) احسب انتالبية تفكك الرابطة(N-N) في مركب الهيدرازين ($H_2N\text{-}NH_2$) إذا علمت أن :

$$\Delta H^{\circ}_{f}(NH_2)_g = 196\ KJ/mol\ ;\ \Delta H^{\circ}_{f}(N_2H_4)_g = 95.4KJ/mol$$

ب) إذا علمت أن انتالبية تفكك الرابطة من أجل 1.0مول من النيتروجين الغاز تساوي : $\Delta H^{\circ}_{diss}(N_2)_g = 945.3\ KJ/mol$

علل سبب التباين في طاقة تفكك الرابطة بين ذرتي النيتروجين في مركب الهيدرازين وغاز النيتروجين ؟

الحـــل :

آ)



$$H_2N - NH_2 \xrightarrow{\Delta} 2NH_2 \qquad \Delta H^{o}_{diss} = ?$$

$$\Delta H^{o}_{diss} = 2\Delta H^{o}_{f}(NH_2) - \Delta H^{o}_{f}(N_2H_4)$$
$$= 2\times196 - 95.4 = 296.6\ KJ/mol$$

ب) $$\Delta H^{o}_{diss}=2\Delta H^{o}_{f}(H_2N-NH_2)=296.6\ KJ/mol$$
$$\Delta H^{o}_{diss}(N_2)=945.3\ KJ/mol$$

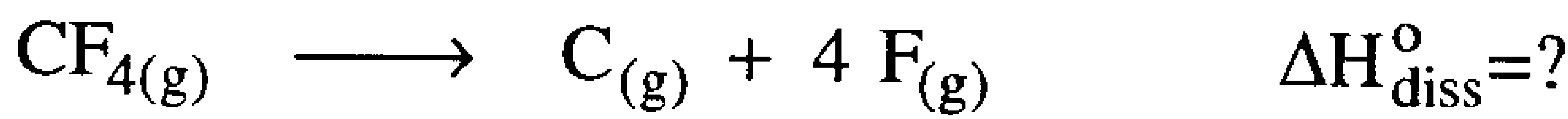
تتفكك رابطة واحدة (N-N) في مركب الهيدرازين بينما تتفكك ثلاثة روابط في مركب النيتروجين $(N\equiv N)$ وهذا هو سبب التباين لأن طاقـــة تفكـك الروابــط تتناسب مع عددها .

35- احسب متوسط طاقة تفكك الرابطـــة فـــي مركــب (CF_4) بالاســتفادة مــن إنثالبيات تكوين الذرات التالية :

$$\Delta H^{o}_{f}(F)_{g}=78.5\ KJ/mol\ ;\ \Delta H^{o}_{f}(C)_{g}=716.7\ KJ/mol$$
$$\Delta H^{o}_{f}(CF_4)_{g}=-925\ KJ/mol$$

الحــــل :

نكتــب أولاً معادلـــة تفكـك المركـــب CF_4 كمـــا يلـــي علـــى أســـاس تفكـك كـــل الروابط :



$$CF_{4(g)} \longrightarrow C_{(g)} + 4\ F_{(g)} \qquad \Delta H^{o}_{diss}=?$$

$$\Delta H^{o}_{diss}=\sum \Delta H^{o}_{f}(prod.)-\sum \Delta H^{o}_{f}(react.)$$

$$=\left[4\Delta H^{o}_{f}(F)_{g}+\Delta H^{o}_{f}(C)_{g}\right]-\left[\Delta H^{o}_{f}(CF_4)_{g}\right]$$

$$=(4\times 78.5+716.7)-(-925)$$

$$=314+716.7+925=1955.7\ KJ$$

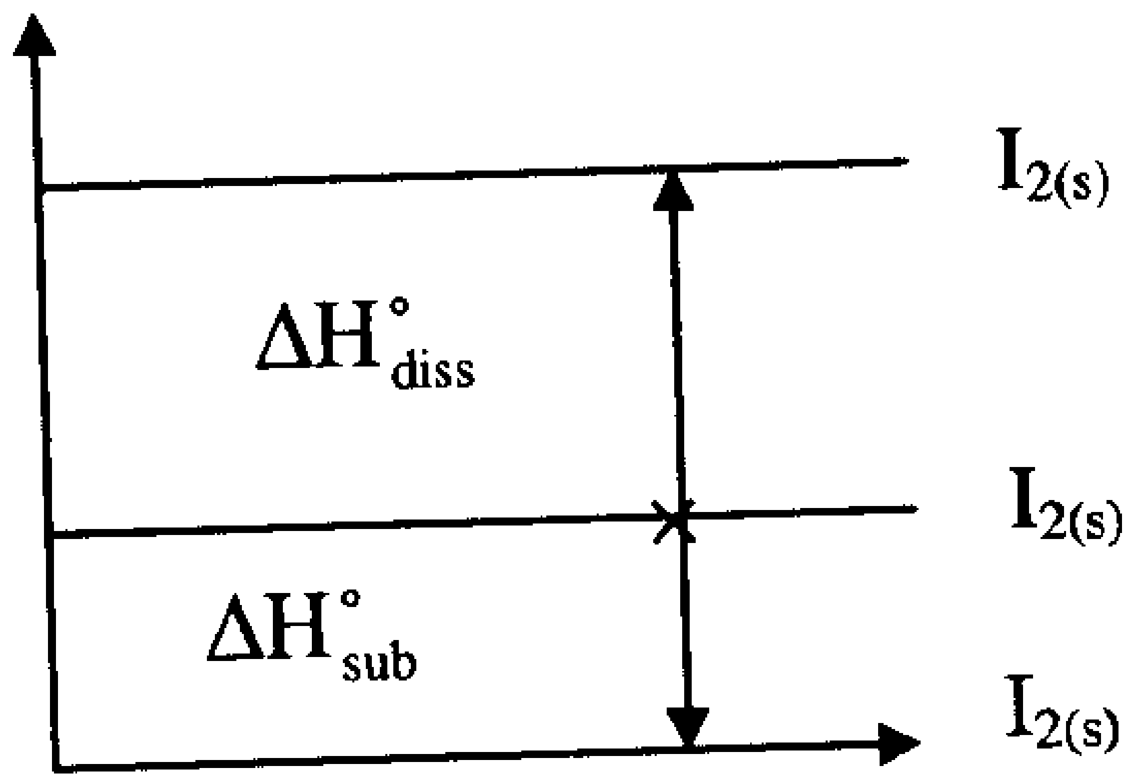
$$\Delta H^{o}_{diss,avg}=\frac{1955.7}{4}=488.93\ KJ$$

36- أوجد انتالبية التصعيد (التسامي) لعنصر (فلز) اليود إذا علمت أن :


$$I_{2(g)} \longrightarrow 2\ I_{(g)} \qquad \Delta H^{o}_{diss} = 152.6 \quad KJ/mol$$


$$I_{2(s)} \longrightarrow 2\ I_{(g)} \qquad \Delta H^{o}_{f} = 106.8 \quad KJ/mol$$

الحـــــل : نرسم مخطط الطاقة لعملية تحول اليود الصلـــب $I_{2(s)}$ إلـــى يـــــود غازي $I_{2(g)}$ **(تصعيد)** ومن ثم نفككه إلى ذرات يود غازية $I_{(g)}$ مـــع ملاحظـــة أن جزيء اليود يحوي ذرتين :



انتالبية تكوين ذرة يود = $\frac{1}{2}$ انتالبية التفكك + $\frac{1}{2}$ انتالبية التصعيد

$$106.8 = \tfrac{1}{2}(152.6) + \tfrac{1}{2}\Delta H^{o}_{sub.}$$

$$\tfrac{1}{2}\Delta H^{o}_{sub} = 106.8 - \tfrac{1}{2}\times 152.6$$

$$= 106.8 - 76.3 = 30.50 KJ$$

$$\Delta H^{o}_{sub} = 2\times 30.5 = 61\ KJ/mol$$

37- احسب إنتالبية تأين فلز(معدن) الصوديوم بوحدة (KJ/mol) مـــع العلـــم أن إنتالبية تأين ذرة الصوديوم تساوي (5.14 eV /atom) .

الحـــــل :

$$\Delta H_{ion} = \left(5.14 \frac{\cancel{eV}}{atom}\right)\left(\frac{1.602\times 10^{-22}\ KJ}{1\cancel{eV}}\right)\left(\frac{6.022\times 10^{23}\ \cancel{atom}}{1\ mol}\right)$$

$$= \left(5.14 \frac{\cancel{eV}}{\cancel{atom}}\right)\left(96.47 \frac{KJ\times \cancel{atom}}{mol\times \cancel{eV}}\right) = 495.6 KJ/mol$$

38- تبلغ إنتالبية تـأين (2 مـول) مـن معـدن الليثيـوم (Li) (1040 KJ) .
احسب إنتالبية تأين ذرة من الليثيوم بواحدة إلكترون فولت (eV/atom) مـع العلم أن : $\left(1\,eV = 1.602\times10^{-22}\ KJ\right)$.

الحـــل :

$$\Delta H_{ion} = \frac{1040}{2} = 520\ KJ/mol$$

$$\Delta H_{ion} = \left(520 \frac{KJ}{\cancel{mol}}\right)\left(\frac{1\,\cancel{mol}}{6.023\times10^{23}\ atom}\right) = 8.6379\times10^{-22}\frac{KJ}{atom}$$

$$\Delta H_{ion} = \left(8.6379\times10^{-22}\frac{\cancel{KJ}}{atom}\right)\left(\frac{1eV}{1.602\times10^{-22}\ \cancel{KJ}}\right) = 5.39\frac{eV}{atom}$$

39- احسب طاقة الشبكة البلورية لمركب يوديد الروبيديوم (RbI) مع العلـم أن :

$$\Delta H_f^\circ = -328.4\ KJ/mol\ ; \Delta H_{a,m} = +85.8\ KJ/mol;$$
$$\Delta H_{a,n} = 106.8\ KJ/mol\ ; \Delta H_{ion} = 403.0\ KJ/mol$$
$$\Delta H_{ea} = 295.3\ KJ/mol$$

الحـــل : إن تطبيق دورة بورن هابر على المركب RbI يؤدي إلى :

$$\sum \Delta H_i = 0$$
$$= -\Delta H_f + \Delta H_{a,m} + \Delta H_{a,n} + \Delta H_{ion} + (-\Delta H_{ea}) + \Delta H_{xtal} = 0$$
$$\Delta H_{xtal} = \Delta H_f - \Delta H_{a,m} - \Delta H_{a,n} - \Delta H_{ion} + \Delta H_{ea}$$
$$= -328.4 - 85.8 - 106.8 - 403.0 + 295.3 = -628.7\ KJ/mol$$

40- تساوي انتالبية تأين الكترون واحد للفضة(7.576 eV/atom)، وتساوي طاقة الشبكة البلورية لمركب كلوريد الفضة AgCl $\left(\Delta H_{xtal} = -915.0\ KJ/mol\right)$.

آ) احسب انتالبية تصعيد فلز الفضة $(\Delta H_{sub} = \Delta H_{a,m})$. استخرج مايلزم من معطيات من الجداول المنشورة .

ب) احسب طاقة الشبكة البلورية لمركب فلوريد الفضة AgF $(\Delta H_f (AgF)_{(s)} = -205\ KJ/mol)$ بالاستفادة من المعطيات المنشورة في الجداول ومن طاقة تصعيد الفضة التي حسبتها في (آ) .

الحـــل :

كما في المسألة السابقة نبحث عن المعلومات اللازمة،وبعد العودة للجداول نجد :

آ) $\Delta H_f (AgCl) = -127.07\ KJ/mol\ ;\ \Delta H_{a,n} = 121.3\ KJ/mol$

$\Delta H_{ea} = 348.6 KJ/mol \quad ; \Delta H_{a,m} = ?$

$$-\Delta H_f^o + \Delta H_{sub} + \Delta H_{a,n} - \Delta H_{ea} + \Delta H_{ion} + \Delta H_{xtal} = 0$$

$$+127.07 + \Delta H_{sub} + 121.3 - 348.6 + 731 - 915.6 = 0$$

$$\Delta H_{sub} = (915.6 + 348.6) - (731 + 121.3 + 127.07)$$

$$= 1264.2 - 979.37 = +284.83\ KJ/mol \approx 285\ KJ/mol$$

ب) نحول أولاً إنتالبية التأين بواحدة (eV/atom) إلـــى (KJ / mol) (انظـر المسألة رقم 37) .

$$\Delta H_{ion} = \left(7.576 \frac{eV}{atom}\right)\left(96.47 \frac{KJ.atom}{mol.eV}\right) = 730.86\ KJ/mol$$

ثم نبحث في الجداول عن باقي المعطيات اللازمة فنجد :

$$\Delta H_f (AgF)_s = -205 \quad KJ/mol \quad ; \quad \Delta H_{a,n} = 78.5 \quad ; \quad \Delta H_{ea} = 327.9$$

$$\Delta H_{xtal} = +\Delta H_f - \Delta H_{a,m} - \Delta H_{a,n} - \Delta H_{ion} + \Delta H_{ea}$$

$$= -205 - 285 - 78.5 - 730.86 + 327.9 = -971.46 \quad KJ/mol$$

41- ماهي أنواع الطاقة المساهمة في الطاقة الداخلية للنظام ؟ ولماذا لا نستطيع أن نقيس أو نحسب الطاقة الداخلية E ؟ .

الحـــل :

يطلق اسم الطاقة الداخلية في التيرموديناميك على كل طاقات النظام،فهي عبارة عن محصلة كل الطاقات الحركية (KE) والكامنة (PE) للجسيمات،أي :

$$E_{system} = KE_{sys.} + PE_{sys.}$$

ولايمكن عملياً معرفة المحصلة الكلية للطاقة،لأن كلاً من الطاقة الحركية والكامنة للنظام تتوقف على سرعة الجزيئات وقوى التجاذب الكائنة بينها،وهو مقدار غير قابل للقياس أو التحديد،من ثم فإننا لا نستطيع حسابه أو قياسه،بل يمكن قياس الفرق بين الطاقة الداخلية للنظام عند حالتين : ابتدائية (initial) ونهائية (final) .

$\Delta E = E_{final} - E_{initial}$ من أجل تحول تيرموديناميكي

$\Delta E = E_{(prod)} - E_{(react)}$ من أجل تفاعل كيميائي

وتأخذ ΔE قيمة موجبة من أجل التحولات الماصة للحرارة،وقيم سالبة من أجل التحولات الطاردة للحرارة .

42- نظام محدد امتص كمية من الطاقة قدرها 500 J ونفذ الوسط المحيط على هذا النظام شغل بمقدار 200 J . ماهو تغير الطاقة الداخلية لهذا النظام . وهل التغير الكلي طارد للحرارة أم ماص للحرارة ؟ .

الحـــل :

$$\Delta E = q + w$$
$$= (500+200) J = 700 J$$

العملية كلها ماصة للحرارة،ونلاحظ ازدياد الطاقة الداخلية .

43- إن تغير الطاقة الداخلية من أجل تحول محدد يسـاوي J 1250-،خـلال عملية التحول امتص النظام J 603 . ماهو مقـدار الشـغل معبـراً عنـه بالجول المنفذ من قبل النظام ؟

$$\Delta E = q + w$$
$$-1250 = 603 + w$$
$$w = 1250 - 603 = -1853 \quad J$$

44- مـا هي وحـدة الشـغل $(P\ \Delta V)$،إذا عبرنا عن الضغط بوحدة (Pa) وعن الحجم بوحدة m^3 ؟

الحـــل :

$$P\Delta V = (\frac{N}{m^2}) \times m^3 = N.m = joule$$

45- إذا عبرنا عن الضغط بوحدة الجو (atm) وعن الحجـم بوحـدة اللـتر،فـإن $P\ \Delta V$ تملك وحدة atm .liter،أوجد كم جولاً يوافق 1 atm liter ؟ .

الحـــل :

$$R = 0.0821 \frac{atm.L}{mol\ .k} \approx 8.314 \frac{J}{mol}$$

$$1 \qquad\qquad x$$

$$x = \frac{8.314 \times 1}{0.0821} = 101.266 \quad J$$

46- كيف ترتبط كل من ΔH مع ΔE ؟

الحـــل :

$$H_1 = E_1 + P_1V_1 \quad (1)$$

$$H_2=E_2+P_2V_2 \quad (2)$$

$$\begin{aligned}\Delta H&=H_2-H_1\\&=E_2-E_1+P_2V_2-P_1V_1\\&=\Delta E+P\Delta V \quad (P=const)\end{aligned}$$

47- إذا ترافق تفاعل كيميائي طارد للحرارة بتزايد في عـــدد المــولات الغازيـــة فأيهما أكبر ΔH أم ΔE ولماذا ؟ .

الحـــــل :

$$\Delta H=\Delta E+P\Delta V=\Delta E+\Delta n_{gas}RT$$

$$-\Delta H=-\Delta E+\Delta n_{gas}RT$$

$$\Delta H=\Delta E-\Delta n_{gas}RT \Rightarrow \Delta E>\Delta H$$

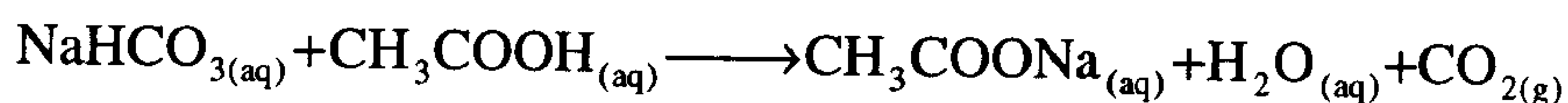
لأن النظام يطرد حرارة ويقوم بتنفيذ شغل .

48- ماهو الشغل المنجز بواسطة تفاعل كيميائي حصل داخل مسعر حراري ؟ .

الحـــــل :

صفر لأن الحجم ثابت .

49- ماهو الشغل المنفذ من قبل نظام عندما يتفاعل 1 مول من محلول مخفف من $NaHCO_3$ مع محلول مخفف من حمض الخليك CH_3COOH وفق مايلي :



$$NaHCO_{3(aq)}+CH_3COOH_{(aq)}\longrightarrow CH_3COONa_{(aq)}+H_2O_{(aq)}+CO_{2(g)}$$

مع العلم أن التفاعل حصل عند درجة حرارة $25\,^{o}C$ وضغط 1 atm .

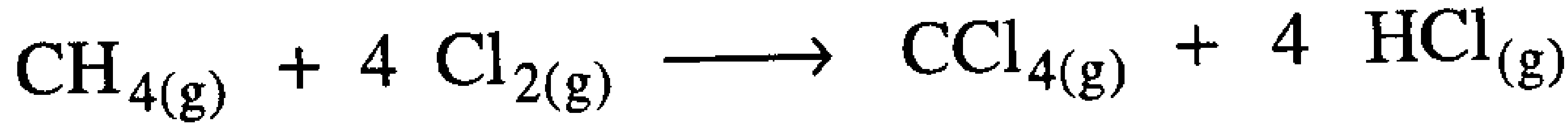


$$1mol\ NaHCO_{(aq)}\ ---\text{يطلق}\longrightarrow 1\,mol\ CO_{2(g)}$$

$$PV=nRT \Rightarrow V=\frac{nRT}{P}=\frac{1\times0.0821\times298.15}{1\,atm}=24.48 \text{ liter}$$

$$w=-P\Delta V=-P(V_2-V_1)=-1\,atm(24.48-0)=-24.48 \text{ atm.liter}$$

50- إن إحدى طرق إنتاج رابع كلوريد الكربون CCl_4 تتم بمفاعلة غاز الميتان CH_4 مع غاز الكلور Cl_2 وينتج كذلك HCl حسب المعادلة :



$$CH_{4(g)} + 4\ Cl_{2(g)} \longrightarrow CCl_{4(g)} + 4\ HCl_{(g)}$$

1- احسب ΔH_r^o أو ΔG_r^o للتفاعل مستفيدا من المعطيات المدونة في الجدول أدناه .

2- احسب انتروبية التفاعل .

المركب	ΔH_f^o KJ/mol	ΔG_f^o KJ/mol
$CH_{4(g)}$	-74.81	-50.84
$CCl_{4(g)}$	-106.69	-64.22
$HCl_{(g)}$	-92.31	-95.30

الحـــل :

$$\Delta H_r^o=[(-92.31)\times4+(-106.69)]-[(-74.81)+4\times0]$$

$$=(-369.24)-(106.64)+74.81=-401.12 \quad KJ/mol$$

$$\Delta G_r^o=[(-95.30)\times4+(-64.22)]-[(-50.84)+0]=-394.58\ KJ/mol$$

$$\Delta G_r^o=\Delta H_r^o-T.\Delta S_r^o \Rightarrow \Delta S_r^o=\frac{\Delta H_r^o-\Delta G_r^o}{T}$$

$$\Delta S_r^o=\frac{(-401.12\times10^3)-(-394.58\times10^3)}{298}=-21.95\ J/mol.K$$

51- قيست حرارة احتراق البنزين C_6H_6 السائل في مسعر حراري فوجد أنـــها تساوي (-3263.9 KJ/mol) عند الدرجة $25\,^oC$ والضغط 1atm . احسب تغير الانتالبية لهذه العملية .

الحـــل :

الاحتراق فـــي مســـعر حـــراري يتـــم عنـــد حجـــم ثـــابت ومـــن ثـــم فـــإن: $(\Delta E = -3263.9\ KJ/mol)$ ويتوجب أن نكتب معادلة الإحتراق كما يلي :

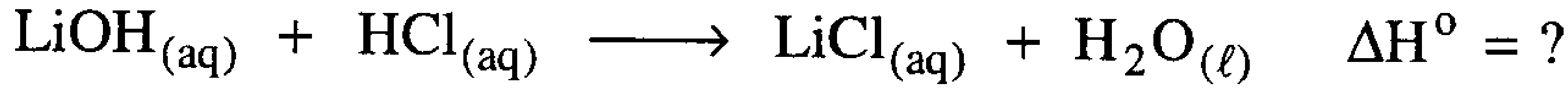


$$C_6H_{6(\ell)} + \tfrac{15}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(\ell)}$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_{gas}.RT$$
$$\Delta n_{gas} = (6 - 7.5) = -1.5\ mol$$
$$\Delta H \quad = -3263.9\times10^3 (J) + (-1.5)(8.314)(298)(J)$$
$$= -3267.62\times10^3\ J = 3267.62\ \ KJ$$

مسائل غير محلولة في الكيمياء الحرارية

1- ماهي قيمة تغير الانتالبية ΔH^o لتعديل هيدرو كسيد الليثيوم المخفف بواسطة حمض الهيدروكلوريك المخفف HCl_{aq} وفق التفاعل التالي :



$$LiOH_{(aq)} + HCl_{(aq)} \longrightarrow LiCl_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H^o = ?$$

إذا علمت أن :

1) $Li_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} + \frac{1}{2}H_{2(g)} \longrightarrow LiOH_{(s)} \qquad \Delta H_1^o = -487.0 \ KJ$

2) $Li_{(s)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} \longrightarrow LiCl_{(s)} \qquad \Delta H_2^o = -407.5 \ KJ$

3) $LiOH_{(s)} \xrightarrow{H_2O} LiOH_{(aq)} \qquad \Delta H_3^o = -19.2 \ KJ$

4) $HCl_{(g)} \xrightarrow{H_2O} HCl_{(aq)} \qquad \Delta H_4^o = -77.0 \ KJ$

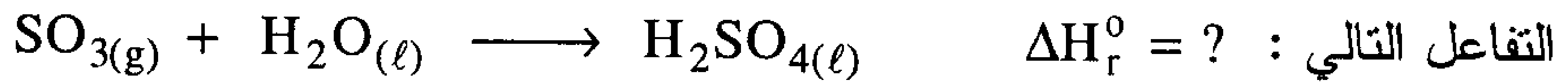
5) $LiCl_{(s)} \xrightarrow{H_2O} LiCl_{(aq)} \qquad \Delta H_5^o = -36.0 \ KJ$

6) $\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}cCl_{2(g)} \longrightarrow HCl_{(g)} \qquad \Delta H_6^o = -92.3 \ KJ$

7) $H_2O_{(l)} \longrightarrow \frac{1}{2}O_{2(g)} + H_{2(g)} \qquad \Delta H_7^o = 285.83 \ KJ$

ج : $\Delta H^o = -54 \ KJ$

2- أوجد قيمة ΔH_r^o لتفاعل ثالث أكسيد الكبريت ليتشكل حمض الكبريتيك وفق التفاعل التالي :



$$SO_{3(g)} + H_2O_{(\ell)} \longrightarrow H_2SO_{4(\ell)} \qquad \Delta H_r^o = ?$$

إذا علمت أن :

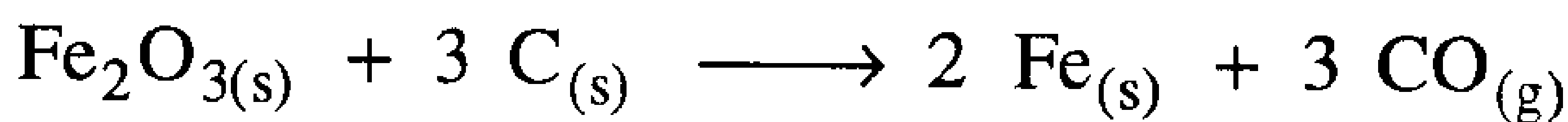
$$\Delta H_f^o(SO_3)_g = -395.2 \ KJ \ ; \ \Delta H_f^o(H_2O)_\ell = -286 \ KJ$$

$$\Delta H_f^o(H_2SO_4)_\ell = -811.32 \ KJ$$

ج : $\Delta H_r^o = -130.12 \ KJ$

3- يختزل أكسيد الحديد $Fe_2O_{3(s)}$ إلى حديد معدني بتأثير الكربون الساخن جداً.

ما هي قيمة ΔH_r^o من أجل التفاعل التالي بواحدة KJ .



$$Fe_2O_{3(s)} + 3\ C_{(s)} \longrightarrow 2\ Fe_{(s)} + 3\ CO_{(g)}$$

ج : $\Delta H_r^o = 490.7 \ KJ$

4- استنتج انتالبية التكوين القياسية للجلوكوز $C_6H_{12}O_{6(s)}$،إذا علمت أن حـــرارة احتراق 1 مول من الجلوكوز تساوي 2820 KJ /mol - وأن

$$\Delta H_f^o(CO_2)_g = -393.52\ KJ/mol \quad ; \quad \Delta H_f^o(H_2O)_\ell = -286\ KJ/mol$$

ج : $\Delta H_f^\circ = -1257.12\ \ KJ/mol$

5- يعتبر حمض البالمتيك (النخيل) $C_{16}H_{32}O_2$،من المواد النموذجية لتحضـــير الدهون والزيوت .

آ) اكتب المعادلة التيرموكيميائية لاحتراق 1 مول مـــن هذا المركب بشـــكل تام و إنتاج $CO_{2(g)}$ و $H_2O_{(\ell)}$ علماً أن حرارة احتراق 1 مـــــول من هذا المركـــب تساوي -2380 KJ/mol .

ب) استخدم حرارة احتراق حمض البالمتيك لحساب انتالبية تكوينـــة القياســـية إذاعلمت أن :

$$\Delta H_f^o(CO_2)_g = -393.52\ KJ/mol \quad ، \Delta H_f^o(H_2O)_\ell = -286\ KJ/mol$$

ج : $\Delta H_f^o = -8492.32\ KJ/mol$

6- وضعت كمية من الميثانول مقدراها 3.2 gm داخل حجرة احـــتراق المســعر الحراري،مع كمية من الأوكسجين بلغ ضغطها 10 atm،ومُلئ الفراغ

بين حجرة الاحتراق وجدار وعاء المسعر بكمية من الماء قدرها (300 gm)

عند الدرجة $25\ ^oC$. صعق المزيج بتيار كهربائي وقيست درجة الحرارة

بعد انتهاء التفاعل بشكل كامل فوجد أن درجة حـــرارة المـــاء تســاوي $32.2\ ^oC$،

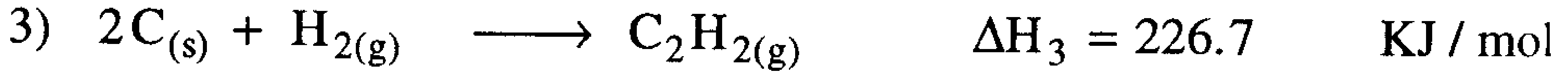
فإذا علمت أن وزن حجرة الاحتراق (2100 gm) وســـعتها الحـــــــرارية 0.46 J/gm.k .احسب كمية الحرارة المرافقة لاحتراق 1/مول من الميثانول ؟

ج : $\Delta H_r^\circ = \ 160\ \ KJ/mol$

7- استخدم قانون هيس لحساب حرارة احتراق 1 مول من غاز الاستيلين $(C_2H_2)_g$ عند الدرجة $25\,^oC$ ليشكل $CO_{2(g)}$ و $H_2O_{(\ell)}$ علماً أن :


1) $C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta H_1 = -393.52$ KJ / mol


2) $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(\ell)}$ $\Delta H_2 = -286$ KJ / mol


3) $2C_{(s)} + H_{2(g)} \longrightarrow C_2H_{2(g)}$ $\Delta H_3 = 226.7$ KJ / mol

ج : $\Delta H_r^\circ = -1299.74$ KJ/mol

8- ميز بين ΔH_r و ΔH_r^o وكذلك بين ΔH_f^o و ΔH_r^o .

9- احسب ΔH_r^o لتفاعل هدرجة الاستيلين C_2H_2 بالهيدروجين ليشكل الايتـــان C_2H_6. إذا علمـــــــــــــــــــت $\Delta H_f^\circ(C_2H_6)g = -84.68\ KJ/mol$ ،
$\Delta H_f^\circ(C_2H_2)g = -226.7\ KJ/mol$

ج : $\Delta H_r^\circ = -311.4$ KJ /mol

10- احسب ΔH_r^o المرا فقه لاحتراق 1.0مول من البـــنزين $C_6H_{6(liq)}$ ليشـــكل $CO_{2(g)}$ و $H_2O_{(liq)}$ إذا علمت:

$\Delta H_f^o(C_6H_6)_\ell = 48.99$ KJ / mol ; $\Delta H_f^o(CO_2)_g = -393.52$ KJ / mol
$\Delta H_f^o(H_2O)_\ell = -285.83$ KJ / mol

ج : $\Delta H_r^\circ = -3268$ KJ /mol

11- أيهما يطرد كمية من الحرارة أكبر،حرق واحـــد جـــرام مـــن الايتيليـــــــن $(C_2H_4)_g$،أم حرق واحد جرام من الاستيلين $(C_2H_2)_g$ ، بفرض أن المــــواد المتفاعلة والناتجة تتواجد عند الحالة القياسية $25\,^oC$.

ج : $\Delta H_r^o(C_2H_4)_g > \Delta H_r^o(C_2H_2)_g$

12- إن الانتالبية القياسية لحرق 1 مول من الاسيتون الســـــائل $C_3H_6O_{(liq)}$ بوجود كمية فائضـــة مـــن الأكســـجين تســـاوي (-1787.8 KJ) منتجــاً $H_2O_{(\ell)}, CO_{2(g)}$ أوجد انتالبية التكوين القياسية للاسيتون إذا علمت أن:

$$\Delta H_f^o(H_2O)_\ell = -286 \quad KJ/mol \quad ; \quad \Delta H_f^o(CO_2)_g = -393.5 \quad KJ/mol$$

ج : $\Delta H_f^\circ = -250.7$ KJ/mol

13- احسب طاقة تفكك الرابطة NO عند الدرجة $25\,^oC$. لماذا يجب أن تكـــون المواد الداخلة والناتجة في الحالة الغازية حتى نتمكن من حساب طاقـــــة التفكك للرابطة ؟

ج : $\Delta H_{diss} = 631.55$ KJ/mol

14- من المعلوم أن حرارة التشـــكل (التكويـــن) القياســـية لـــذرة الهيدروجيـــن $\Delta H^o_{f(atom)}$ تساوي نصف طاقة تفكك جزيئة الهيدروجين $(H_2)_g$،في حيـــن نرى أن طاقة التشكل القياسية لذرة اليود $\Delta H_f^o(I)_g$ لا تساوي نصف طاقـــة تفكك جزيئة اليود $(I_2)_g$ علل ذلك .

15- احسب الانتالبية القياسية لتفاعل تفكك 1 مول من الاســـــتيلين $C_2H_{2(g)}$ إلـــى $C_{(s)}$ و $H_{2(g)}$،مـــا قيمة الانتالبية القياسية إذا كـــان الـــهيدروجين النـــاتج ذرات بدلاً من جزيئات ؟ .

ج : $\Delta H_r^\circ = 1) -226.7\ KJ\ ;\ 2)\ 209.3\ KJ/mol$

16- حددت حرارة احتراق 1 مول من الاوكتان العادي السائل $C_8H_{18\,(\ell)}$ عنـــد درجة حـــرارة $25\,^oC$ وبوجـــود كمـــية فـــائضة مـــن الاكســـجين فـــي

16- حددت حرارة احتراق 1 مول من الاوكتان العادي السائل $C_8H_{18(\ell)}$ عند درجة حرارة 25 °C وبوجود كمية فائضة من الاكسجين في المسعر الحراري فكانت (KJ/mol 5459.52 -) . احسب انتالبية التفاعل القياسية ΔH_r° من أجل حرق 1 مول من الاوكتان العادي .

ج : $\Delta H_r^\circ = -5470.68$ KJ/mol

17- احسب حرارة التكوين القياسية (ΔH_f°) للأوكتان السائل $C_8H_{18(l)}$ من حرارة احتراقه لتكوين $(CO_2)_g$, $(H_2O)_l$ إذا كانت

$$\Delta H_f^\circ (H_2O)_l = -285.83 \text{ KJ/mol}، \Delta H_f^\circ (CO_2)_g = -393.52 \text{ KJ/mol}$$

ج = -249.95 KJ

18- يؤدي حرق (0.2 مول) من H_2 مع (0.2 مول) من الأكسجين لإنتاج H_2O السائل في مسعر حراري عند درجة حرارة 25 °C إلى رفع درجة حرارة الجهاز بمقدار (0.88 °C) وعندما يتم حرق (0.01 مول) من مادة التولوين (C_7H_8) في هذا المسعر ترتفع درجة الحرارة بمقدار (0.615 °C) .

احسب ΔE لهذا التفاعل إذا علمت أن :

$$\Delta H_f^o (H_2O)_\ell = -285.83 \ KJ/mol$$

ج : $\Delta E = -3945$ KJ/mol

الفصل الحادي عشر

الكيمياء الحركية

سرعة التفاعلات الكيميائية

Chemical kinetics - Rate of reactions

إن دراسة حركية التفاعلات الكيميائية وحساب سرعتها تقدم لنا الكثير من التفاصيل حول كيفية حدوث التفاعل ، والطرق التي يسلكها بدءاً من المواد الأولية المتفاعلة حتى المواد النهائية الناتجة ، وهذا يساعد الكيميائيين والمهندسين كثيراً في التحكم بجريان التفاعل مما يؤمن أعلى مردود وأكثر اقتصادية .

1 – **سرعة التفاعل (Reaction rate)** : إن سرعة التفاعل تعتمد على خمسة عوامل أساسية هي :

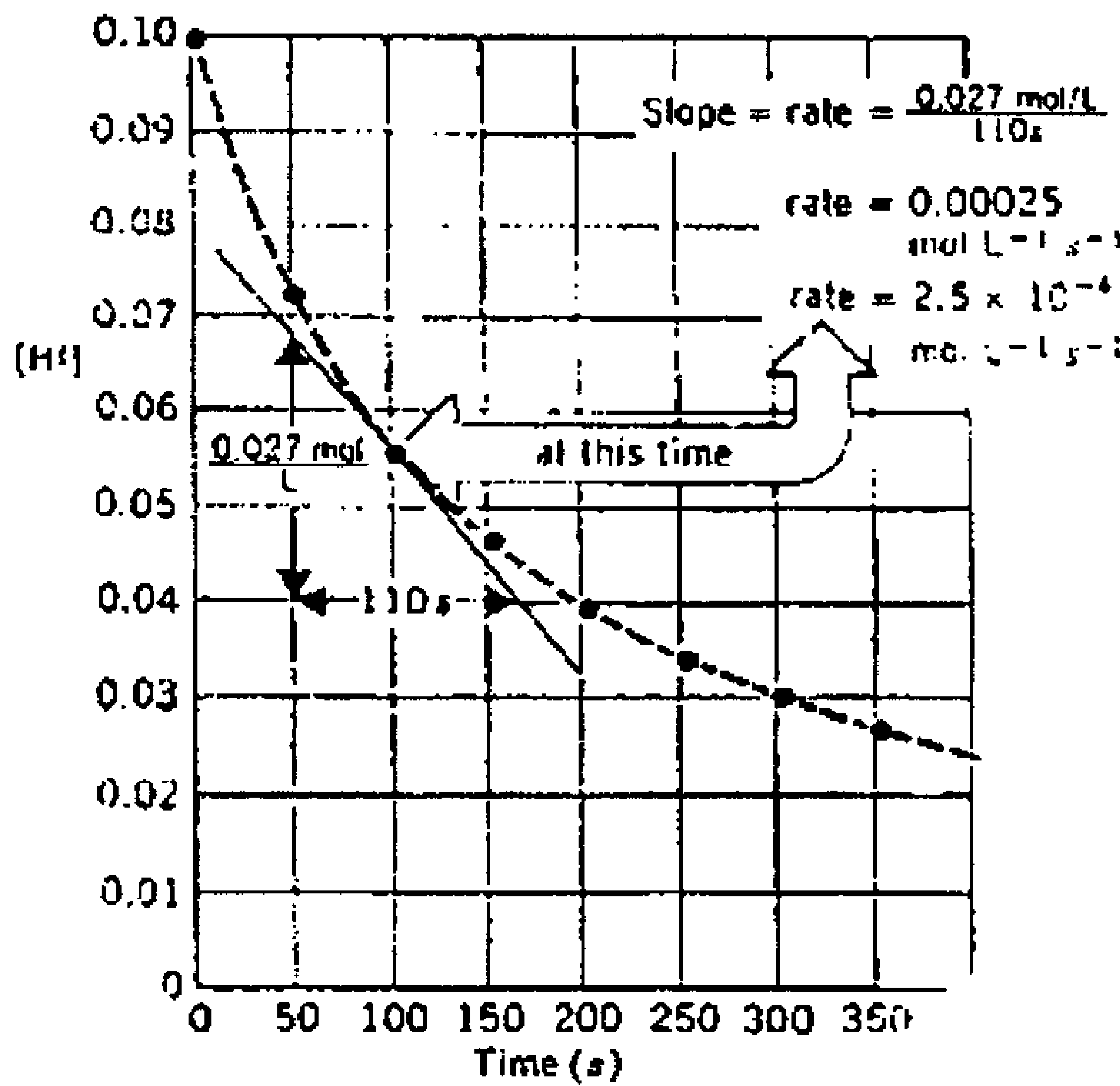
1- طبيعة المتفاعلات .

2- إمكانية تقابل المتفاعلات مع بعضها (التصادم) .

3- تركيز المتفاعلات .

4- درجة حرارة التفاعل .

5- وجود وسيط في التفاعل



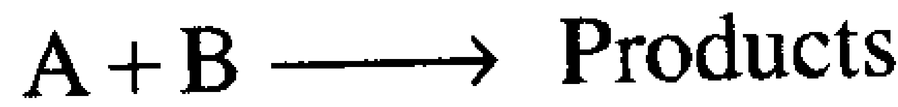
الشكل (11-1) : تغير تركيز HI مع الزمن وحساب سرعة التفاعل.

وتعتمد سرعة التفاعلات غير المتجانسة بشكل كبير على سطح التماس بين الأطوار أما سرعة التفاعلات المتجانسة فتعتمد على تركيز المتفاعلات .تحسب سرعة التفاعل بقياس تغير تركيز إحدى مواد المتفاعلات أو النواتج مع الزمن وتقاس بواحدة $(mol / L.S)$ أو $(mol\, L^{-1}.S^{-1})$.

يوضح الشكل (1-11) تغير تركيز HI بدلالة الزمن في التفاعل $2\,HI \longrightarrow H_2 + I_2$ إن ميل المماس في كل نقطة يعطي سرعة التفاعل وهكذا نجد أن سرعة التفاعل تتناقص مع تقدم التفاعل .

2- قوانين سرعة التفاعل : Rate laws

تتناسب سرعة التفاعل (r) طرداً مع ناتج ضرب تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة مرفوعة لأس ما ، ومن أجل تفاعل من الشكل التالي نجد :



$$A + B \longrightarrow \text{Products}$$

$$r = -\frac{d[A]}{dt} \approx [A]^{\ell}\,[B]^{m} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k\,[A]^{\ell}\,[B]^{m} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

تدل إشارة (-) التي تسبق d[A] على اختفاء المادة A مثلاً ، كما تدل إشارة (+) على تشكل المادة .

[A] تعبر عن تركيز المادة A مقاساً عند الزمن t (بواحدة مول / لتر) .

[B] تعبر عن تركيز المادة B مقاساً عند الزمن t (بواحدة مول /لتر) .

ℓ, m هي أعداد موجبة تدل على المرتبة (order) التي يساهم فيها المركب في التفاعل .

k ثابت تناسب ويدعى ثابت سرعة التفاعل (rate constant) وتتعلق قيمته بدرجة الحرارة فقط ولا تتعلق بالتركيز ووحداته زمن-1 .

وتحسب مرتبة التفاعل الكلية n كما يلي :

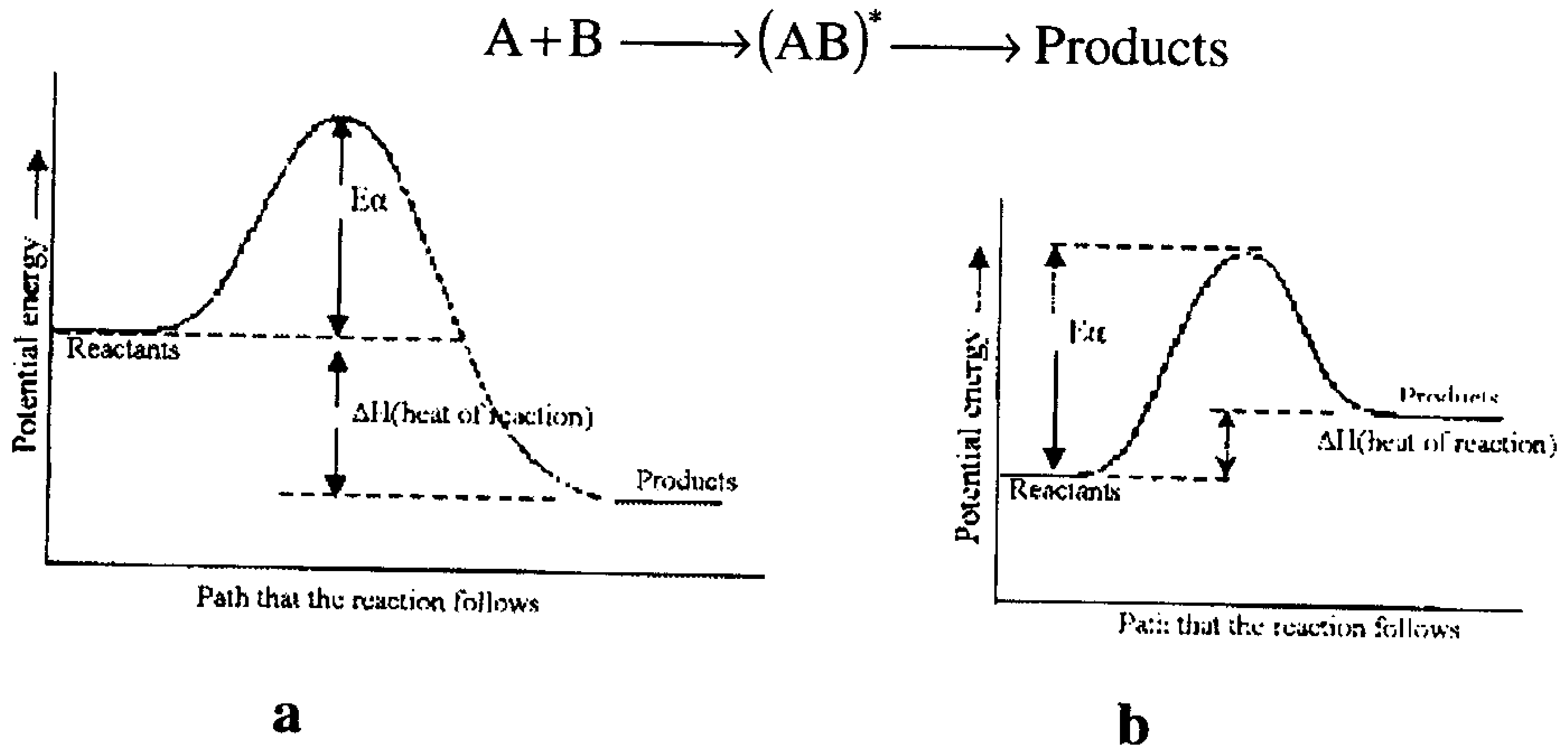
$$n = \ell + m \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

هذا وتتحدد مساهمة كل مركب في مرتبة التفاعل الكلية بالقياس التجريبي وذلك بدراسة أثر تغير التركيز على سرعة التفاعل .

3- نظرية التصادم : Collision theory

إن سرعة التفاعل تعتمد على عدد التصادمات **الفعّالة** في الثانية والتي تكون عادة صغيرة جداً بالمقارنة مع العدد الكلي للتصادمات التي تحدث ، وإن السبب في ذلك ناجم عن ضرورة توجّه الجزيئات بوضع ما في الفراغ ليكون ملائماً للتصادم، بالإضافة إلى ضرورة امتلاك الجزيء لحد أدنى من الطاقة يدعى طاقة التنشيط E_a . بارتفاع درجة الحرارة تزداد الطاقة الحركية ، وإن جزءاً كبيراً من الجزيئات المتفاعلة تكتسب هذه الطاقة اللازمة ولذلك يصبح عدد التصادمات الفعالة أكبر ويغدو التفاعل أكثر سرعة . إن طاقة التنشيط E_a تبدو كحاجز طاقة في مخطط الطاقة الكامنة للتفاعل وتكون حرارة التفاعل ΔH هي الفرق بين الطاقة الكامنة للمتفاعلات والنواتج كما يوضح ذلك الشكل (2-11) . وعند أعلى قيمة لحاجز الطاقة يتكون معقد منشط $(AB)^*$ يكون قادراً على التحول إلى النواتج إذا كان يمتلك الكمية الكافية من الطاقة التي تزيد قليلاً عن كمية حاجز الطاقة E_a .

$$A+B \longrightarrow (AB)^* \longrightarrow \text{Products}$$



الشكل (2-11): مخطط الطاقة الكامنة للتفاعل .

a) تفاعل طارد للحرارة . b) تفاعل ماص للحرارة

4- العلاقة بين التركيز والزمن : Concentration and time

تحدد قوانين سرعة التفاعلات العلاقة بين التركيز الابتدائي لمـــادة متفاعلـــة $[A]_o$ أو لمادتين متفاعلتين $[A]_o$ و $[B]_o$ ، والزمن t ، وثابت الســـرعة k ، وزمن نصف عمر المادة المتفاعلة $t_{1/2}$.

آ- تفاعلات المرتبة الأولى : (First order Reactions)

نموذج التفاعل :
$$A \longrightarrow Products$$

معادلة السرعة :
$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k\,[A]^1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

ونرتبها بالشكل التفاضلي التالي :
$$-\frac{d[A]}{[A]} = k\ .\ dt \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

وبتكامل المعادلة (5) بين حدي التكامل $([A]_o, [A])$ و $(0, t)$ نجد :
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_o}{[A]} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$
$$= \frac{2.303}{t}\left(\log\frac{[A]_o}{[A]}\right)$$

حيث :

$[A]_o$ = التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة A .المول لكل لتر

$[A]$ = تركيز المادة A عند الزمن t (أي ما يتبقى منها) .

يمكن إعادة كتابة المعادلة (6) بالشكلين التاليين :
$$[A] = [A]_o\ e^{-kt} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7)$$
$$\ln[A] = \ln[A]_o - k.t \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

وتبين هاتان المعادلتان أن تركيز المادة A يتناقص أسياً مع الزمن ويوضح ذلك الشكل (1-11) ، كما أن رسم $\ln[A]$ مع t يعطي خط مستقيم .

نعرف : زمن نصف عمر المادة المتفاعلة (Half - life time) أو نصف التفــاعل $t_{1/2}$ ، بأنه الزمن اللازم لتفاعل (أو اختفاء) نصف كمية المادة الابتدائية ،وعليه يكون :

$$t_{1/2}=\frac{1}{k}\ln\frac{[A]_o}{\frac{[A]_o}{2}}=\frac{1}{k}\ln 2 \quad =\frac{0.693}{k} \quad ....(9)$$

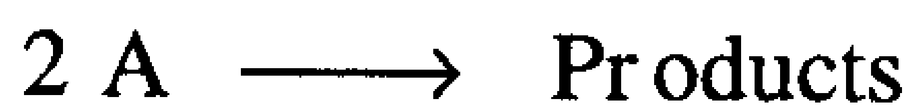
ويلاحظ من المعادلة (9) أن $t_{1/2}$ يتعلق بثابت السرعة فقط وليس له علاقة بالتركيز الابتدائي.

ب- تفاعلات المرتبة الثانية : (Second - order reactions)

تشمل هذه الفئة من التفاعلات تفاعل مادتين مع بعضهما وسنعتمد الحالة المبسطة عندما يكون تركيز المادة A مساوياً لتركيز المادة B وإن أمثالهما متساوية وتساوي الواحد .

نموذج التفاعل :





معادلة السرعة :

$$r=-\frac{d[A]}{dt}=-\frac{d[B]}{dt}=k\,.\,[A]^1\,.\,[B]^1 \quad .... \quad (10)$$

ونرتبها بالشكل التفاضلي التالي :

$$-\frac{d[A]}{dt}=k\,.\,[A]^2 \quad \Rightarrow \quad -\frac{d[A]}{[A]^2}=k\,.\,dt \quad .... \quad (11)$$

وبتكامل المعادلة (11) بين حدي التكامل $([A],[A]_o)$ و$(t\ ,0)$ نجد :

$$t=\frac{1}{k}\left[\frac{1}{[A]}-\frac{1}{[A]_o}\right] \quad .... \quad (12) \quad .$$

أما زمن نصف عمر المادة المتفاعلة فيحسب كما يلي :

$$t_{1/2}=\frac{1}{k}\left[\frac{1}{\frac{[A]_o}{2}}-\frac{1}{[A]_o}\right] \Rightarrow \quad t_{1/2}=\frac{1}{k[A]_o} \quad .... \quad (13)$$

ويلاحظ هنا أن زمن نصف عمر المادة المتفاعلة (أو زمن نصف التفاعل) يتناسب عكساً مع تركيز المادة الابتدائي $[A]_o$ ومع ثابت السرعة k . إن وحدات k هي $\left(L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}\right)$ وذلك عندما يقاس التركيز بواحدة (مول/لتر) والزمن بالثانية .

يتوجب الملاحظة أنه في التفاعلات السريعة تكون قيمة k كبيرة و $t_{1/2}$ صغيرة (سواءً كان التفاعل مرتبة أولى أم ثانية) .

5- تحديد مرتبة التفاعل :

يمكن ذلك بطرق عديدة ، نذكر منها :

1- امتحان (تجريب) المعادلة الحركية : ويتم ذلك بتعويض المعطيات الحركية التي نحصل عليها بالتجربة في المعادلة الحركية ذات المرتبة المتوقعة فإذا حصلنا على قيم متقاربة جداً لثابت السرعة قلنا إن مرتبة التفاعل تطابق المرتبة التي تحققها المعادلة الحركية .

2 - بالرسم البياني : إن رسم $\ln[A]$ مع t يعطي خطاً مستقيماً إذا كانت مرتبة التفاعل هي الأولى، كما وان رسم $\frac{1}{[A]}$ مع t يعطي خطاً مستقيماً إذا كان التفاعل من المرتبة الثانية .

3 - طريقة زمن نصف عمر المادة :

$$n = 1 + \frac{\ln\left(t''_{1/2}/t'_{1/2}\right)}{\ln\left([A]'_o/[A]''_o\right)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

حيث $t`_{1/2}$ زمن نصف التفاعل للمادة A ذات التركيز الابتدائي $[A]`_o$ و

$t``_{1/2}$ زمن نصف التفاعل لنفس المادة A ذات التركيز الابتدائي $[A]``_o$

4- طريقة قانون السرعة التفاضلي :

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k\,.\,[A]^n \quad \Rightarrow \quad n = \frac{\ln(r'/r'')}{\ln([A]'/[A]'')} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

حيث `r سرعة التفاعل للمادة A عند التركيز `[A] و

``r سرعة التفاعل لنفس المادة A عند التركيز ``[A] .

6- تحديد طاقة التنشيط : تربط معادلة أرهينـــوس (Arrhenius) بيـــن طاقـــة التنشيط الظاهرية E_a وثابت سرعة التفاعل ودرجة الحرارة بالمعادلـــة الشـــهيرة التالية :

$$k = A\,.\,e^{-E_a/RT} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (16)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R}\cdot\frac{1}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (17)$$

حيث :

A = ثابت تناسب ويدعى عامل التردد (Frequency factor) .

R = ثابت الغازات العام (R = 8.314 J/mol . k) .

T = درجة الحرارة (كلفن) .

تمكننا المعادلة (16) من حساب طاقة التنشيط E_a لتفاعل ما بعد قياس عدة قيـم للثابت k عند درجات حرارة مختلفة ، وبرسم ln k مع $\frac{1}{T}$ نحصل على مستقيم ميله يساوي $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$ ، كما تمكننا المعادلة (16) من قياس ثابت السرعة (k_2) عند درجة حرارة أخرى (T_2) فيما إذا عرفنا قيمة هذا الثابت (k_1) عنـــد درجـــة حرارة ابتدائية (T_1) . حيث يمكن إعادة كتابة المعادلة بالشكل :

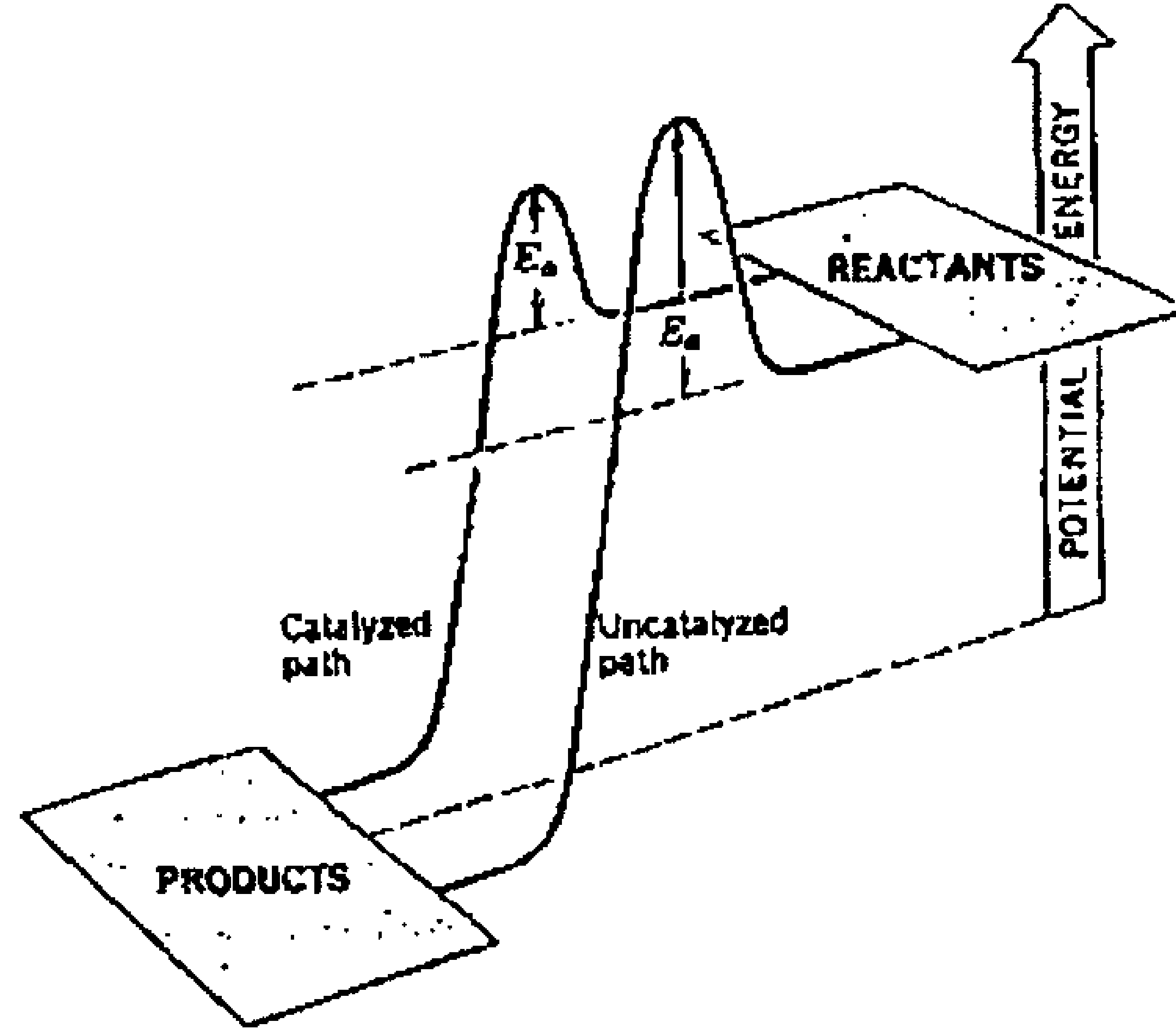
$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (18)$$

7 - **آلية التفاعل** (Reaction mechanism) : إن المراحل التي يمر بها التفاعل العنصري بدءاً من المادة الأولية وانتهاء بالنواتج تدعى آلية التفاعل ، وبما أن المركبات الوسطية التي تتكون عبر هذه المراحل لايمكن كشفها ، فإن آلية التفاعل تبقى مجرد افتراض نظري ولكن يمكن البرهان عليها من خلال حساب قانون السرعة نظرياً ومن مطابقته مع قانون السرعة المحدد تجريبياً ومن الآلية المفترضة . إذا كان التفاعل يمر بعدة مراحل متتابعة ، فإن **أبطأ** هذه المراحل هي التي **تحدد** قيمة سرعة التفاعل الكلية(الإجمالية) .

8- تفاعلات الجذور الحرّه (Free Radical Reactions) : إن الجسيمات ذات الإلكترونات الفردية تميل لأن تكون شديدة الفعالية بسبب بنيتها التي تميل بشدة لمزاوجة الإلكترون الفردي بالارتباط مع جسيم آخر يحوي إلكترون فردي كذلك وتكوّن رابطة مستقرة . تتكوّن الجذور الحرّة بعد تقديم طاقة على شكل حرارة أو ضوء لجسيمات المادة(جزيئات) حيث تزداد طاقة اهتزازها فتبلغ حدها الأقصى بل تتجاوزه بقليل فتنقطع الرابطة في الجزيء وينتج جذرين يحمل كل منهما إلكتروناً منفردا . إن التفاعلات التي تتم وفق آلية الجذور الحرّة تكون في العادة سريعة جداً وذات طبيعة سلسلية (chain reactions) ، وتكون بعض التفاعلات السلسلية متفرعة (متشعبة) ، كما أن بعضها الآخر ينتج جذوراً حرّة أكثر مما يلزم للاستهلاك في التفاعل ولذلك تدعى تفاعلات انفجارية .

9- الوسيط (catalyst) : الوسيط عبارة عن مادة تضاف إلى التفاعل فتزيد من سرعته (وساطة إيجابية) دون أن تستهلك ونميز منها : **الوسائط المتجانسة** : وهي التي يكون للوسيط فيها نفس طور المواد المتفاعلة (وسيط حمضي H^+ والمتفاعلات سائله) ، وهي تقدم طريقاً آخر للتفاعل عبر مراحل انتقالية ذات طاقة تنشيط أقل مما للتفاعل بدون وسيط . ونميز أيضاً **الوسائط غير المتجانسة** : وهي التي يكون فيها الوسيط في طور يختلف عن طور المواد المتفاعلة (وسيط صلب - مواد متفاعلة غازية أو سائلة) وهي تقدم طريقاً آخر

للتفاعل ذي طاقة تنشيط أقل مما للتفاعل بدون وسيط ، وهي تملك سطحاً كبيرا تمتز* المتفاعلات عليه وبذلك فهي تخضع لتفاعل وفق طريق يختلف عن التفاعل اللاوسيطي الشكل (3-11) .



الشكل (3-11): تأثير الوسيط على التفاعل : يقدم الوسيط طريقاً آخر للتفاعل ذو طاقة تنشيط أقل من الطريق الذي يسلكه نفس التفاعل بدون وسيط.

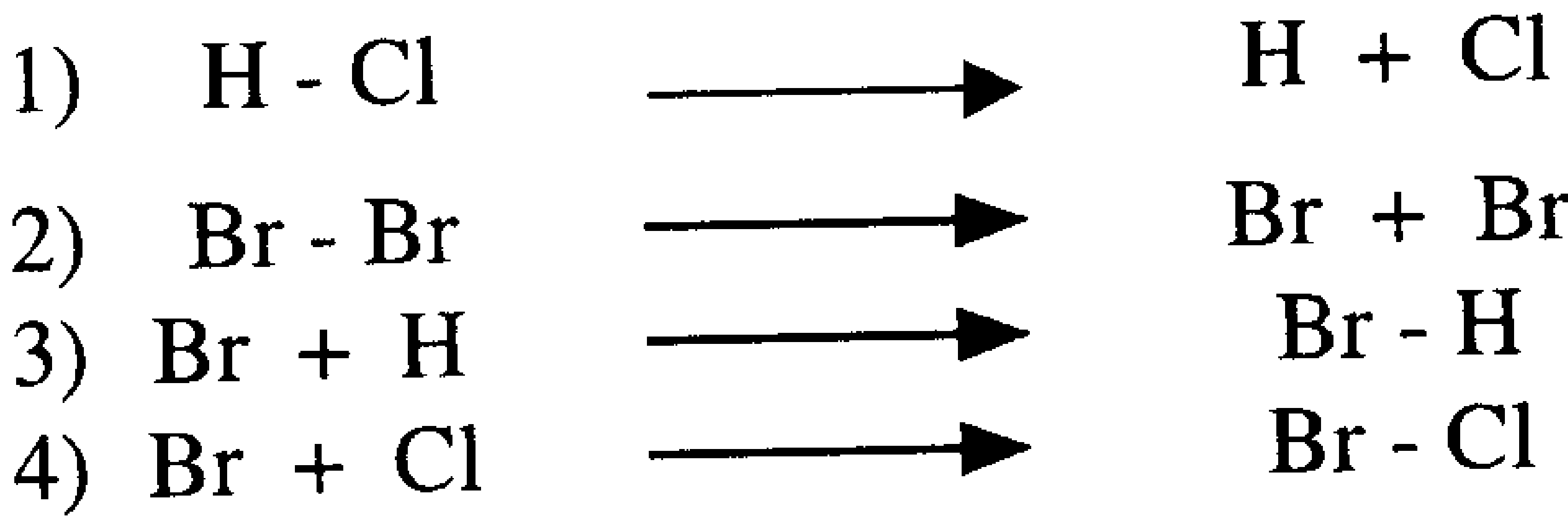
---

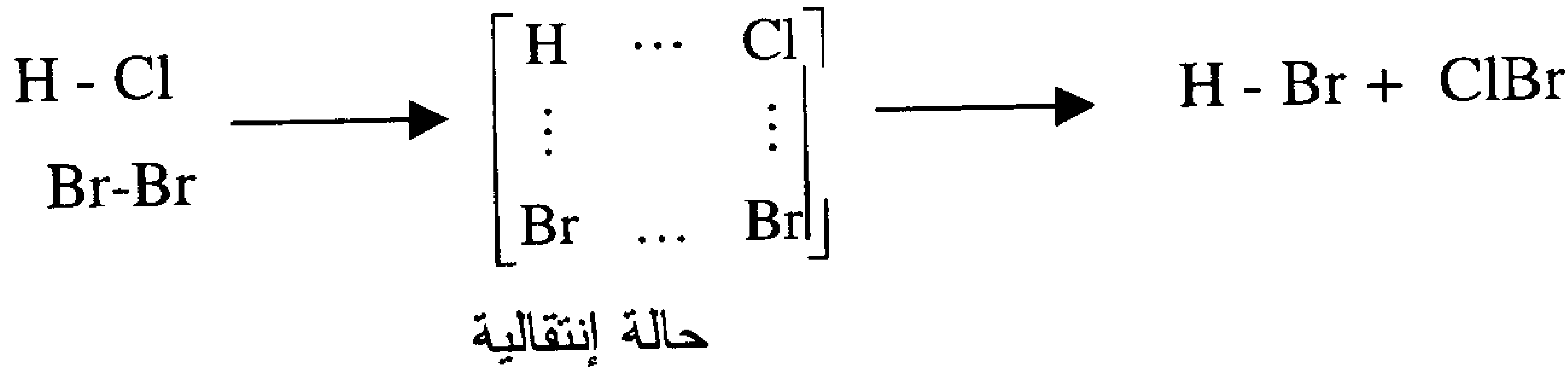
* الامتزاز (adsorption) هو ظاهرة ارتباط الجزيئات على المراكز الفعالة (active centres) التي يحويها الجسم الماز (adsrobate) .

مسائل محلولة في الكيمياء الحركية

1- اكتب بعض التفاعلات الأولية التـــي يمكـــن أن تتـــم عندمـــا يتفـــاعل كلـــور الهيدروجـــــين مع البروم ليشكل بروميد الـــــهيدروجين وكلوريـــد الـــبروم . وذلـــــــــك بفرض أن التصادم يتم بين مركزين أو أربعة مراكز.

الحـــــل :

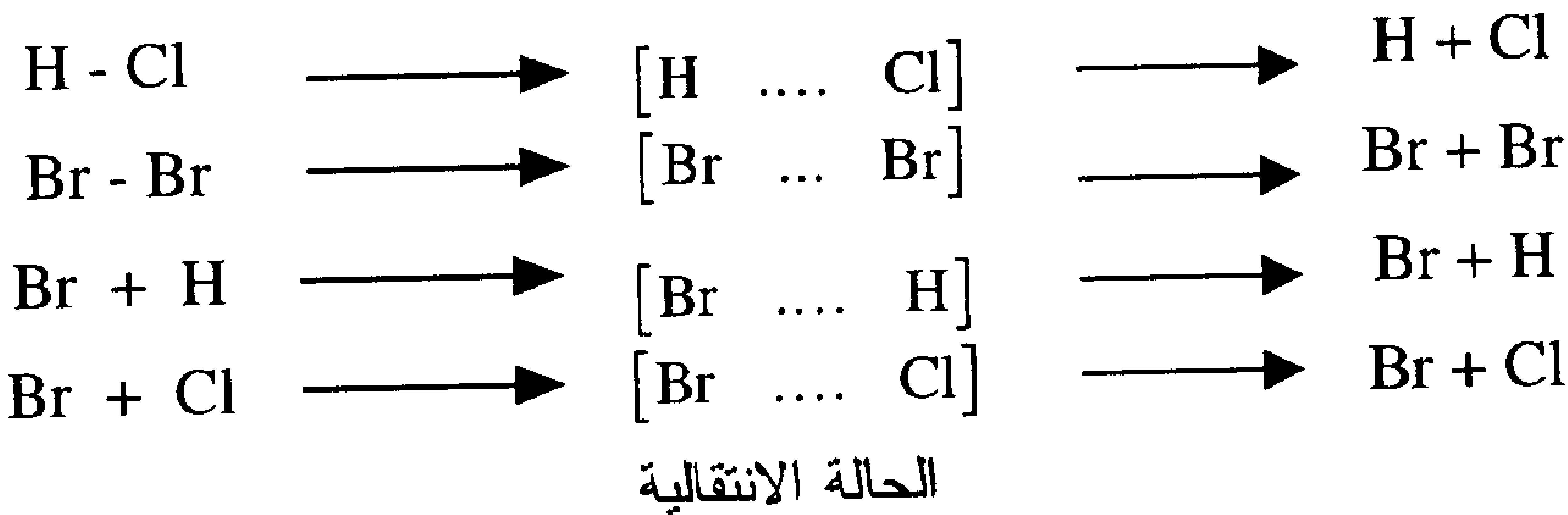




حالة إنتقالية

2- من أجل كل معادلة أولية في التمرين السابق اقترح الحالة الانتقالية الممكنة .

الحـــــل :



الحالة الانتقالية

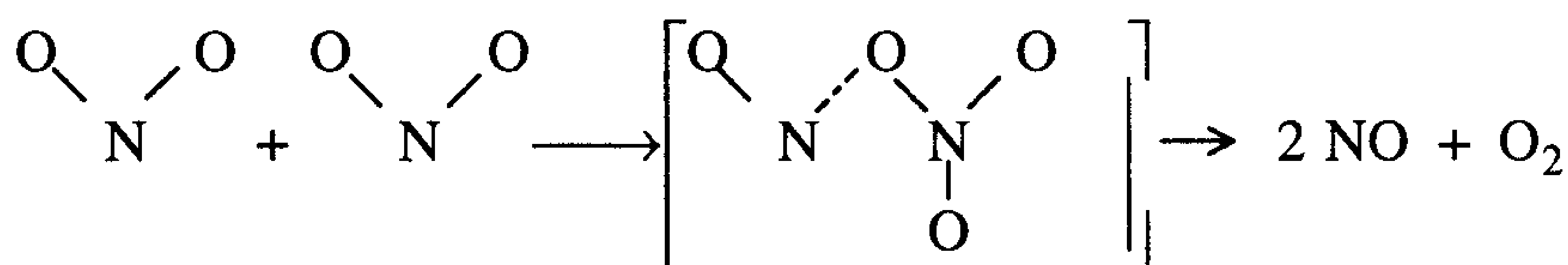
3- إن تفكك ثاني أكسيد النيتروجين NO_2 إلى أول أكسيد النيـــتروجين وأكســـجين يمكن تفسيره على أساس معادلة أولية واحدة : $2\ NO_2 \longrightarrow 2\ NO + O_2$

a) كم مركزاً ذرياً يجب أن يتصادما معاً لكي يحدث التفكك (مع العلم أن NO_2 جزئ غير خطي).

b) اكتب المخطط المحتمل للحالة الانتقالية .

الحــــل :

a) ثلاثة مراكز ذرية .



4- ملئ إناء حجمه 1.0 / L بغاز N_2O_4 عند ضغط 1.0 atm . ما هـو الحجـم الكلي للغازات بعد تفكك نصف كمية N_2O_4 عند الضغط 1.0 atmإلى NO_2 ؟
ثم ما هو الحجم الكلي للغازات إذا كانت نسبة التفكك 75% إلى NO_2 ؟

الحــــل :

$$N_2O_4 \longrightarrow 2\,NO_2$$

	النسبة المئوية للتفكك	$P_{N_2O_4}$ atm.	P_{NO_2} atm	P_{tot}. atm.
	0	1.0	0	1.0 atm
a)	% 50	0.5	1.0 atm	1.5 atm
b)	% 75	0.25	1.50 atm	1.75 atm

a) الحجم الكلي للغازات عند ضغط 1.0 atm :

$$P_1\ V_1 = P_2\ V_2 \qquad T= const.$$

$$(1.50\ \ atm) \times (1.0\ \ L) = (1.0\ \ atm) \times V_2$$

$$V_2 = \frac{1.5}{1.0} = 1.50\ \ \ L$$

b) الحجم الكلي للغازات عند الضغط 1.0 atm :

$$P_1 V_1 = P_3 V_3$$

$$(1.75 \text{ atm.}) \times (1.0 \text{ L}) = (1.0 \text{ atm.}) \times V_3$$

$$V_3 = \frac{1.75}{1.0} = 1.75 \quad \text{L}$$

5-اشرح ببعض التفصيل طريقة لتحديد سرعة التفاعل لكل من المعادلات التاليـــة (وإذا كان لاتوجد طريقة بسيطة اشرح ذلك ؟) .

a) $CH_3Cl + KOH \longrightarrow CH_3OH + KCl$

b) $C_2H_5I + HOH \longrightarrow C_2H_5OH + HI$

c) $2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$ (all are gases)

d) $NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + HOH$

الحـــــل :

a) بالنسبة للتفاعـــــل الأول (a) يمكن حساب سرعة التفـــاعل الكيميـــائي وفقـــاً للتعريف الأساسي وهي دراسة تغير تركيز إحدى المواد الداخلة فـــي التفـــاعل أو إحدى المواد الناتجة عن التفاعل بدلالة الزمن . ولدراسة ســـرعة التفـــاعل يكفـــي دراسة تغير التركيز لواحدة من المواد وبالنسبة للتفاعل الأول يمكن دراســـة تغـــير تركيز KOH بدلالة الزمن وذلك بمعايرته بمحلول حمضي معلوم العيارية .

b) بالنسبة للتفاعل الثاني (b) يمكن حساب سرعة التفاعل بدراسة تغير تركـــيز HI بدلالة الزمن وذلك بدراسة تغير كمية اليود المتحررة مع الزمن بعـــد مفاعلـــة HI الناتج بمادة ثيوكبريتات $K_2S_2O_3$ ومن ثم نعاير اليود المتحرر باســـتخدام محلـــول عياري من ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ بوجود النشاء كدليل .

c) بالنسبة للمعادلة (c) يمكن حساب سرعة التفاعل من دراسة تغير الضغط الكلي بدلالة الزمن ، حيث إن هذا التفاعل يرافقه تناقص في الضغط الكلي مع الزمن .

d) بالنسبة للمعادلة الرابعة(d) فليس هناك طريقة بسيطة لدراسة سرعة التفاعل .

6- بين العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل. وأياً منها مستخدم في كل مما يلـــي :

آ) مسحوق الزنك يتفاعل بسرعة أكبر مع حمض الكبريتيك من قطعة زنـــك كبيرة مساوية له بالوزن .

ب) الصوديوم يتفاعل بسرعة أكبر مع الماء منه مع الحديد .

ج) أيهما أكثر خطورة أن تلقي عود ثقاب مشتعل في صفيحة بنزين مفرغة حديثاً أم في صفيحة بنزين ممتلئة ؟ .

د) تحترق الأغصان المشتعلة بسرعة في يوم ريحي منه في يوم ساكن .

الحـــــل :

آ) يعود ذلك إلى أن سطح التماس بين المسحوق وحمض الكبريتيك أكبر بكثير من سطح التماس المتاح بين الحمض وقطعة الزنك .

ب) جهد الاختزال للصوديوم أكبر من جـــهد الاخـــتزال للحديـــد . لذلـــك فـــإن الصوديوم يزيح الهيدروجين من الماء بشكل أسرع من الحديد .

ج) ان الأكثر خطورة هو إلقاء عود ثقاب مشتعل في صفيحة مفرغـــة حديثـــاً لأن الأبخرة الموجودة تكون أكثر قابلية للاشتعال من السائل .

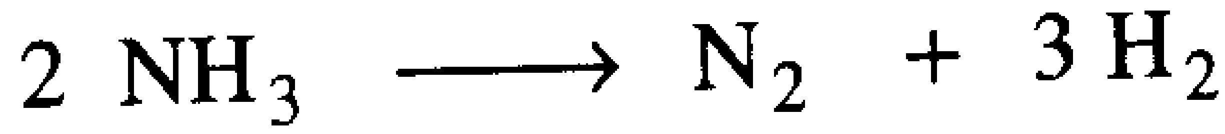
د) السبب في ذلك يعود إلى استبدال CO_2 بالأكسجين .

7-التفاعل ذو طاقة التنشيط العالية يتم بسرعة أكبر عندما ترتفع درجة الحـــرارة. أعط سببين لذلك .

الحـــــل :

1) إن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة الطاقة الحركية ومن ثم يزداد عـــدد التصادمات بين الجزيئات في وحدة الزمن . 2) يزداد عدد الجزيئات المالكة للحـــد الأدنى من الطاقة اللازمة لتكوين المعقد المنشّط ، الأمر الـــذي يســـمح للجزيئـــات بتجاوز حد الطاقة والانتقال بسهولة إلى المواد الناتجة عن التفاعل .

8- في تفاعل تفكك الأمونيا NH_3 إلى N_2 و H_2 التالي :



$$2\,NH_3 \longrightarrow N_2 + 3\,H_2$$

آ) اكتب علاقة السرعة الوسطية لتناقص تركيز الأمونيا والسرعة الوسطية لزيادة الهيدروجين والنيتروجين .

ب) بين العلاقة بين هذه السرع الثلاث .

الحـــل : آ)

	$2\,NH_3$	$\longrightarrow$	N_2	+	$3\,H_2$
$=0$	C°		0		0
$=\infty$	$(C^\circ - 2C)$		C		$3\,C$

$$= -\tfrac{1}{2}\cdot\frac{d[NH_3]}{dt} = k\,[NH_3]^2 = -\tfrac{1}{2}\,\frac{d(C^o - 2C)}{dt} = \frac{2\,dC}{2\,dt} = \frac{dC}{dt}$$

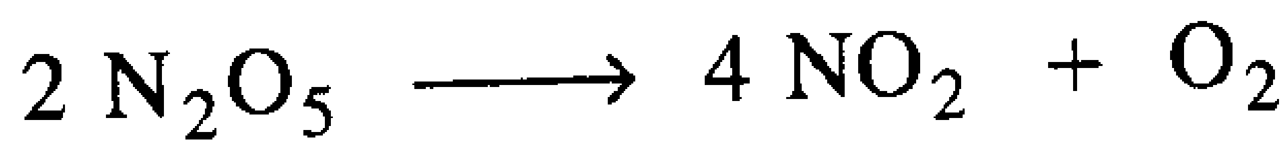
$$r = \frac{d[N_2]}{dt} = k\,[N_2] = \frac{dC}{dt}$$

$$r = \tfrac{1}{3}\,\frac{d[H_2]}{dt} = k\,[H_2] = \tfrac{1}{3}\,\frac{d(3C)}{dt} = \frac{3dC}{3dt} = \frac{dC}{dt}$$

$$\therefore \quad \frac{-d\left(C^\circ - 2C\right)}{2\,dt} = \frac{dC}{dt} = \frac{d\,(3C)}{3\,dt}$$

$$-\frac{1}{2}\,\frac{d\,[NH_3]}{dt} = \frac{d\,[N_2]}{dt} = \frac{1}{3}\,\frac{d\,[H_2]}{dt}$$

9- تعطى سرعة التفاعل بالعلاقة $r = k[N_2O_5]$ احســب ثــابت ســرعة تفكــك خامس أكسيد النيتروجين :



$$2\,N_2O_5 \longrightarrow 4\,NO_2 + O_2$$

آ) مـــن أجل محلول تركيزه (0.040 M) إذا كانت السرعة الآنية تساوي $.1.4 \times 10^{-6}$ mole $L^{-1}\,.\,s^{-1}$

ب) تعطى سرعة التفاعل بالعلاقة $r = k[NO_2]^2$ ، احسب ثابت السرعة k

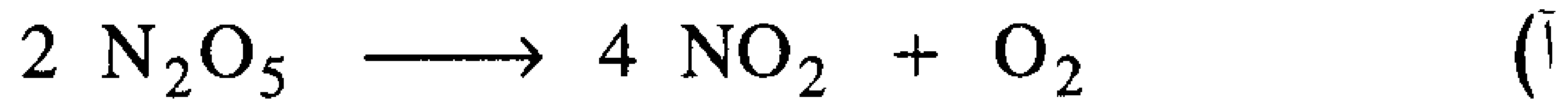
من أجل تفكك ثاني أكسيد النيتروجين : $2\ NO_2 \longrightarrow 2\ NO + O_2$

من أجل محلـــول تركـــيزه (0.040 M) إذا كـــانت الســـرعة تســـاوي $3.0\times10^{-13}\ mol\ L^{-1}.s^{-1}$

ج) لماذا ترتبط سرعة التفاعل في الحالة الثانية بمربع التركيز في حيـــن أنـــها في الحالة الأولى لا تخضع للتربيع ؟ .

الحـــــل :

آ)



$$2\ N_2O_5 \longrightarrow 4\ NO_2 + O_2$$

$$r = k\ [N_2O_5]$$

$$1.4\times10^{-6} = k\ [0.04] \quad \Rightarrow \quad k = \frac{1.4\times10^{-6}\ mol L^{-1}\ s^{-1}}{0.04\ mol/L} = 3.5\times10^{-5}\ \ sec^{-1}$$

ب)

$$r = k\ [NO_2]^2$$

$$3\times10^{-13} = k\ [0.04]^2 \quad \Rightarrow \quad k = \frac{3.0\times10^{-13}\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}}{[0.04\ mol/L]^2}$$

$$= 0.1875\times10^{-9}\ \ L/mol.sec$$

ج) تفاعل تفكك NO_2 من المرتبة الثانية في حين أن تفاعل تفكـــك N_2O_5 مـــن المرتبة الأولى .

10- ادرس تفاعل تفكك الماء الأكسجيني بروكسيد الهيدروجين (تفاعل من المرتبة الأولى) إلى ماء وأكسجين .

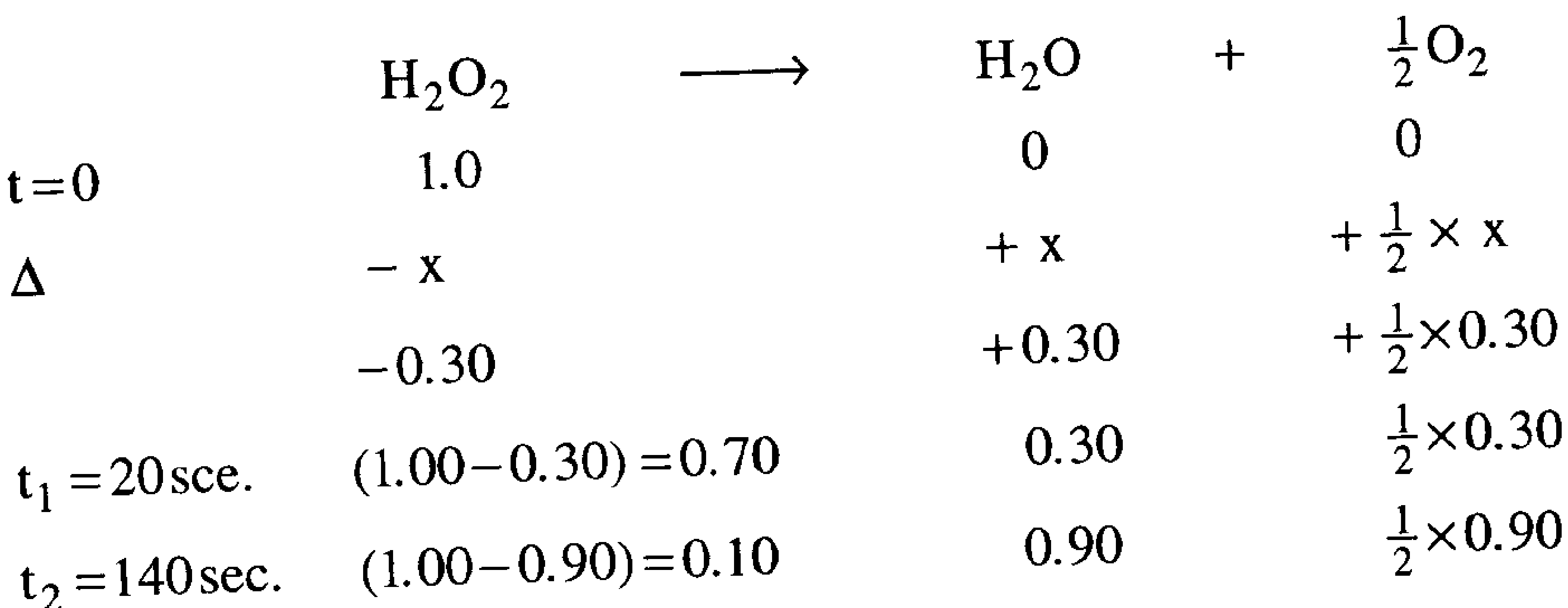
آ)- اكتب ووازن معادلة هذا التفاعل .

ب)- لنفرض أنك قادر على متابعة تفكك H_2O_2 عند درجة حرارة معينة بمتابعـــة زيادة تركيز $[O_2]$ بدلالة الزمن وجمعت المعطيات التالية :

t , sec	$[O_2]$ mol / L
20	0.15
140	0.45

احسب $\Delta[O_2]/\Delta t$ و $\Delta[H_2O]/\Delta t$ و $\Delta[H_2O_2]/\Delta t$ من أجل المجـــال 20 ثانية حتى 140 ثانية .

الحـــــل :



	H_2O_2	$\longrightarrow$	H_2O	+	$\frac{1}{2}O_2$
$t=0$	1.0		0		0
Δ	$-x$		$+x$		$+\frac{1}{2}\times x$
	-0.30		$+0.30$		$+\frac{1}{2}\times 0.30$
$t_1=20$ sce.	$(1.00-0.30)=0.70$		0.30		$\frac{1}{2}\times 0.30$
$t_2=140$ sec.	$(1.00-0.90)=0.10$		0.90		$\frac{1}{2}\times 0.90$

$$-\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_2]}{\frac{1}{2}\Delta t}$$

$$-\frac{\Delta(0.10-0.70)}{140-20} = \frac{\Delta(0.90-0.30)}{(140-20)} = \frac{2\,(0.45-0.15)}{(140-20)}$$

$$\frac{0.6}{120} = \frac{0.6}{120} = \frac{2\times 0.30}{120}$$

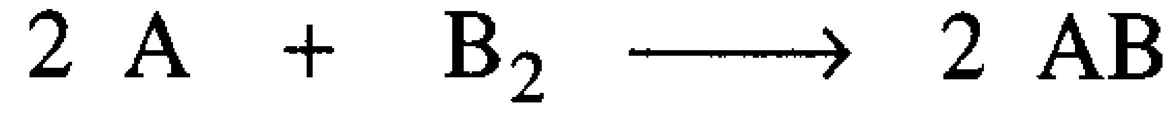
$$5\times10^{-3} \qquad 5\times10^{-3} \qquad 5\times10^{-3}$$

11- في التفاعل العام التالي : $2\ A + B_2 \longrightarrow 2\ AB$

والمعطيات التجريبية التالية . اكتب معادلة سرعة التفاعل الأكثر احتمالاً.

التجربـــــة	[A]	[B_2]	rate , $mol\,L^{-1}.s^{-1}$
1	0.50	0.5	1.6×10^{-4}
2	0.5	1.00	3.2×10^{-4}
3	1.00	1.00	3.2×10^{-4}

الحـــل :



$$2\ A + B_2 \longrightarrow 2\ AB$$

نلاحظ أنه لدى مضاعفة تركيز B_2 فإن السرعة تتضاعف ، وبمضاعفة تركيز A فإن السرعة لا تتغير وينتج عن ذلك أن التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة إلى B_2 وصفر بالنسبة إلى A ويمكن برهان ذلك بحساب ثابت السرعة من العلاقة :

$$r = k\ .\ [A]^{\ell}\ .\ [B_2]^m$$

$$k_1 = \frac{r}{[A]^{\ell}[B_2]^m} = \frac{1.6\times10^{-4}}{[0.5]^0[0.5]^1} = 3.2\times10^{-4}\ \ sec^{-1}$$

$$k_2 = \frac{r}{[A]^{\ell}[B_2]^m} = \frac{3.2\times10^{-4}}{[0.5]^0[1.0]^1} = 3.2\times10^{-4}\ \ sec^{-1}$$

$$k_3 = \frac{r}{[A]^{\ell}[B_2]^m} = \frac{3.2\times10^{-4}}{[1.0]^0[1.0]^1} = 3.2\times10^{-4}\ \ sec^{-1}$$

$$\therefore\quad r = k\ .\ [A]^0\ .\ [B_2]^1 = k\ .\ [B_2]^1$$

تفاعل من المرتبة صفر بالنسبة للمركب A ومن المرتبة (1) بالنسبة للمركب $[B_2]$ والمرتبة الكلية للتفاعل هي الأولى .

12-تفاعل أكسيد النيتروجين NO مع الهيدروجين H_2 فنتج عنه N_2 و H_2O وفقاً للتفاعل التالي :



$$2\ NO + 2\ H_2 \longrightarrow N_2 + 2\ H_2O$$

ادرس المعطيات التالية ، ومن ثم اكتب معادلة السرعة الأكثر احتمالاً .

التجربة	[NO] mol / L	$[H_2]$ mol / L	rate , $mol.L^{-1}\ sec^{-1}$
1	0.20	0.20	3.20×10^{-3}
2	0.40	0.20	12.8×10^{-2}
3	0.20	0.40	6.40×10^{-3}

الحـــــل :

لدى مضاعفة تركيز H_2 فإن السرعة تتضاعف ولدى مضاعفة تركيز NO فـإن السرعة تزداد بمقدار أربعة أمثالها .

∴ واضح أن التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة إلى H_2 ومن المرتبـــة الثانيـة بالنسبة إلى NO .

$$\frac{r}{[NO]^{n_1}[H_2]^{n_2}} = \overset{I}{\frac{3.2\times10^{-3}}{[0.2]^{n_1}[0.2]^{n_2}}} = \overset{II}{\frac{1.28\times10^{-2}}{[0.4]^{n_1}[0.2]^{n_2}}} = \overset{III}{\frac{6.4\times10^{-3}}{[0.2]^{n_1}[0.4]^{n_2}}}$$

بمساواة العلاقة (I) مع (II) نجد أن :

$$\frac{3.2\times10^{-3}}{[0.2]^{n_1}} = \frac{12.8\times10^{-3}}{[0.4]^{n_1}}$$

$$\Rightarrow\ [0.4]^{n_1}\times3.2\times10^{-3} = [0.2]^{n_1}\times12.8\times10^{-3}$$

$$n_1\ln(0.4) + \ln(3.2) = n_1\ln(0.2) + \ln(12.8)$$

$$n_1[\ln(0.4) - \ln(0.2)] = \ln(12.8) - \ln(3.2)$$

$$n_1\ln(\frac{0.4}{0.2}) = \ln(\frac{12.8}{3.2}) \quad\Rightarrow\quad n_1\ln(2) = \ln(4)$$

$$n_1\times(0.6931) = 1.3863 \quad\Rightarrow\quad n_1 = \frac{1.3863}{0.6931} = 2$$

وبمساواة العلاقة I مع III نجد :

$$\frac{3.2\times10^{-3}}{[0.2]^{n_1}[0.2]^{n_2}} = \frac{6.4\times10^{-3}}{[0.2]^{n_1}[0.4]^{n_2}}$$

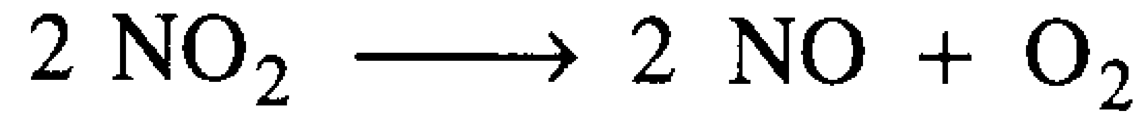
$$[0.4]^{n_2}\times3.2\times10^{-3} = [0.2]^{n_2}\times6.4\times10^{-3}$$

$$n_2\ln(0.4) = n_2\ln(0.2) + \ln(2) \Rightarrow n_2\left[\ln(\frac{0.4}{0.2})\right] = \ln2$$

$$n_2\ln(2) = \ln(2) \quad\Rightarrow\quad n_2 = 1$$

∴ معادلة السرعة هي : $r = k\ .\ [NO]^2\ .\ [H_2]^1$

13- في تفاعل المرتبة الثانية التالي :



$$2\ NO_2 \longrightarrow 2\ NO + O_2$$

حددت سرعة تفكك NO_2 عند درجة حرارة معينة فكانت $1.4\times10^{-3}\ mol/L^{-1}\ min^{-1}$ عند تركيز $0.5\ M$. ما قيمة سرعة التفكك عندما يكون تركيز NO_2 مساوياً $0.25\ M$ ، وعندما يكون تركيزه مساوياً $0.125\ M$ ؟ .(افترض أن درجة الحرارة بقيت ثابتة خلال التفكك) .

الحل :

نحسب ثابت سرعة التفاعل أولا ، ومن ثم نحسب سرعة التفاعل :

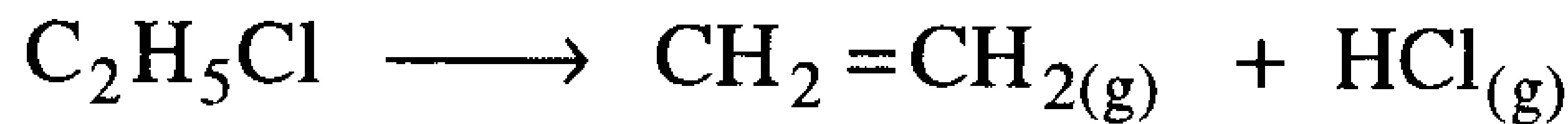
a) $r = k\ .\ [NO_2]^2$

$r = 1.4\times10^{-3} = k\ .\ [0.5]^2 \quad \Rightarrow \quad k = 5.6\times10^{-3}\quad L.mol^{-1}\ min^{-1}$

b) $r = k.[NO_2]^2 = 5.6\times10^{-3}\times[0.25]^2 = 0.35\times10^{-3}\quad mol\ L^{-1}\ min^{-1}$

c) $r = k.[NO_2]^2 = 5.6\times10^{-3}\times[0.125]^2 = 8.75\times10^{-5}\ molL^{-1}\ min^{-1}$

14- يعد تفاعل تفكك كلوريد الايثيل C_2H_5Cl إلى اتيلين C_2H_4 و HCl عند الدرجة $200°C$ ، من المرتبة الأولى :



$$C_2H_5Cl \longrightarrow CH_2{=}CH_{2(g)} + HCl_{(g)}$$

بفرض أنه تفكك 25% من كلوريد الإيثيل عند الدرجة $200°C$ وضغط ثابت مقداره $1.0\ atm$ وأنك حددت ثابت سرعة التفاعل k وزمن نصف التفاعل وسرعة التفاعل ماهو التأثير الذي يمكن أن يحصل فيما لو ضاعفنا الضغط إلى $2.0\ atm$ بدلاً من $1.0\ atm$ على كل من :

آ) ثابت السرعة k . ب) زمن نصف العمر . ج) سرعة التفاعل من أجل تفكك 25% من كلوريد الإيثيل عند الدرجة $200°C$.

الحـــل :

آ) ثابت السرعة k لا يعاني أي تغير عندما يتضاعف الضغط ، وذلك لكون درجة الحرارة ثابتة ، ولأن هذا الثابت لا يتعلق إلا بدرجة الحرارة .

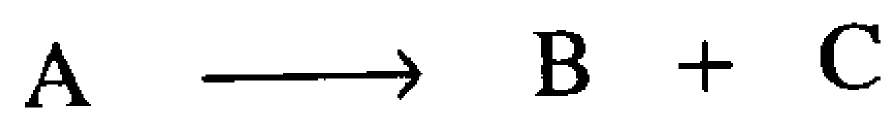
ب) $t_{1/2}$ لا يعاني أي تغير عندما يتضاعف الضغط لأن $t_{1/2}$ لا يتعلق بـــالتركيز الابتدائي لتفاعل من المرتبة الأولى . (تذكر أن $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$)

ج) (at 1.0 atm) $\quad r = k\,[A]$

(at 2.0 atm.) $\quad r` = k \,.\, 2 \,.\, [A] = 2\,k \,.\, [A] = 2\,r$

يلاحظ أن السرعة تتضاعف .

15– لديك المعطيات التجريبية المدونة في الجدول أدناه من أجل التفاعل التالي :



$$A \longrightarrow B + C$$

تجربة أولى $[A]_o = 0.50\,M$		تجربة ثانية $[A]_o = 1.0\,M$	
t ، h	[A]	t ، h	[A]
0.00	0.500	0.00	1.00
1.00	0.250	1.00	0.500
2.00	0.125	2.00	0.250
3.00	0.0625	3.00	0.125

آ) فـــي التجربة الأولى ، كـــم هـــو الزمـــن الـــلازم لتفاعـــل نصـــف التركيـــز الابتدائي (أي زمن نصف التفاعل) ؟ وما هـــو الزمـــن الـــلازم لتفاعل ثلاثة أرباع التركيز الابتدائي ؟

ب) أعد الطلب الأول من أجل التجربة الثانية .

جـــ) ماهي مرتبة التفاعل بالنسبة للمادة A ؟

د) أوجد قيمة ثابت سرعة التفاعل k .

هـــ) ماهي قيمة سرعة التفاعل عند الزمن 1.0 h و 2.0 h و 3.0 h من أجل التجربة الأولى والزمن 1.0 h و 2.0 h و 3.0 h من أجـــل التجربة الثانية ؟

و) هل توجد أية علاقة بين سرعة التفاعل في كلتا التجربتين ؟

الحــــــل :



$$A \longrightarrow B + C$$

آ)

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{[A]_o}{[A]} = \frac{1}{1}\ln\frac{(0.5)}{(0.25)}$$

$$= 2.303\log 2$$

$$= 0.693\ h^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0.693} = \frac{0.693}{0.693} = 1\quad h$$

$$t_{3/4} = \frac{1}{k}\cdot\ln\frac{[A]_o}{\frac{1}{4}[A]_o} = \frac{1}{0.693}\ln 4 = 2\quad h$$

ب)

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{[A]_o}{[A]} = \frac{1}{1}\cdot\ln\frac{(1.00)}{(0.50)} = 0.693\quad h^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0.693} = 1\quad h$$

$$t_{3/4} = \frac{1}{k}\cdot\ln\frac{[A]_o}{\frac{1}{4}[A]_o} = \frac{\ln 4}{0.693} = 2.0\quad h^{-1}$$

جـ) نقوم باختبار قانون السرعة للمرتبة الأولى .... $k = \frac{1}{t} \ln\frac{[A]_0}{[A]}$

1) من أجل معطيات التجربة الأولى :

$$k_1 = \frac{1}{1}.\ln\frac{(0.50)}{(0.25)} = \frac{1}{1}\ln 2 = 0.693\ h^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{2}.\ln\frac{(0.50)}{(0.125)} = \frac{1}{2}\ln 4 = 0.693\ h^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{3}.\ln\frac{(0.50)}{(0.0625)} = \frac{1}{3}\ln 8 = 0.693\ h^{-1}$$

بما ان القيم متقاربة جدا ، إذن التفاعل من المرتبة الأولى وقيمة ثابت السرعة تساوي $(k = 0.693\ \ h^{-1})$.

2) من أجل معطيات التجربة الثانية :

$$k_1 = \frac{1}{1}\ \ln\frac{(1.00)}{(0.5)} = \frac{1}{1}\ \ln 2 = 0.693\ \ h^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{2}\ \ln\frac{(1,00)}{(0,25)} = \frac{1}{2}\ \ln 4 = 0.693\ \ h^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{3}\ \ln\frac{(1.00)}{(0.125)} = \frac{1}{3}\ \ln 8 = 0.693\ \ h^{-1}$$

بما أن قيم k متقاربة جدا ، إذن فالتفاعل هو من المرتبة الأولى لانطباق المعادلة الحركية من المرتبة الأولى على نتائج التجربة وأن قيمة $(k = 0.693\ h^{-1})$.

د) تم حساب المطلوب في الفقرتين (آ و ب) .

هـ) حساب السرعة الآنية :

تجربة أولى

$$r_1 = k[A] = 0.693[0.250] = 1.73\times10^{-1}\ molL^{-1}.h^{-1}$$

$$r_2 = k[A] = 0.693[0.125] = 8.66\times10^{-2}\ mol.L^{-1}h^{-1}$$

$$r_3 = k[A] = 0.693[0.0625] = 4.33\times10^{-2}\ mol.L^{-1}h^{-1}$$

$r'_1 = k[A] = 0.693[0.500] = 3.46\times10^{-1}\ mol.L^{-1}.h^{-1}$

تجربة ثانية $r'_2 = k[A] = 0.693[0.250] = 1.73\times10^{-1}\ mol.L^{-1}.h^{-1}$

$r'_3 = k[A] = 0.693[0.115] = 8.66\times10^{-2}\ mol.L^{-1}.h^{-1}$

و) من أجل نفس الزمن تكون السرعة $r' > r$ أو $(r' = 2r)$. ويلاحـــظ أن السرعة في كلتا التجربتين تتساوى من أجل التركيز نفسه .

16- يعد التفاعل الكيميائي التالي : $A + B \longrightarrow C + D$ من المرتبـــة صفــر بالنسبة للمادة B . ادرس المعطيات التجريبية الواردة في الجـــدول المـــدون أدناه من أجل هذا التفاعل ثم أجب على الأسئلة التي تليه.

t ، h	[A] mol /L	t ، h	[A] mol / L
0.00	1.00	0.00	2.00
1.00	0.800	1.00	1.33
4.00	0.500	2.00	1.00
12.00	0.250	6.00	0.500

آ) ماهي مرتبة التفاعل بالنسبة للمادة A ؟

ب) ماهو الزمن اللازم لتفاعل نصف كمية المادة الابتدائية ؟ وما هو الزمن اللازم لتفاعل 3/4 كمية المادة الابتدائية في كل تجربة ؟

ج) احسب قيمة ثابت سرعة التفاعل التفاعل k .

د) ماهي السرعة الآنية من أجل التجربة الأولى عند الزمن 4.0h و 12.0 h؟

و ماهي السرعة الآنية من أجل التجربة الثانية عند الزمن 2.0 h و 6.0 h؟

هـــ) هل توجد علاقة بين سرعة التفاعل في التجربة الأولى والتجربة الثانية ؟

الحـــــل :

آ) أولاً نقوم باختبار المعادلة الحركية من المرتبة الأولى ومن ثم المعادلة الحركية من المرتبة الثانية في كل تجربة ، لنتبين مرتبة التفاعل بالنسبة للمركب A حيـث افترضت المسألة أن مرتبة التفاعل بالنسبة للمركب B هي الصفر ، وكما يلي :

المعادلة الحركية من المرتبة الثانية	المعادلة الحركية من المرتبة الأولى
$k = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o}\right]$	$= \frac{1}{t} \ln\frac{[A]_o}{[A]}$
$k_1 = \frac{1}{1}\left[\frac{1}{0.80} - \frac{1}{1.00}\right] = 0.250 \quad mol^{-1}\,L\,h^{-1}$	$_1 = \frac{1}{1} \ln\frac{(1.00)}{(0.80)} = 0.223 \quad h^{-1}$
$k_2 = \frac{1}{4}\left[\frac{1}{0.50} - \frac{1}{1.00}\right] = 0.250 \quad mol^{-1}.L\,h^{-1}$	$_2 = \frac{1}{4} \ln\frac{(1.00)}{(0.50)} = 0.173 \quad h^{-1}$
$k_3 = \frac{1}{12}\left[\frac{1}{0.25} - \frac{1}{1.00}\right] = 0.250 \quad mol^{-1}.L\,h^{-1}$	$_3 = \frac{1}{12} \ln\frac{(1.00)}{(0.25)} = 0.116 \quad h^{-1}$

يلاحظ عدم تقارب (تطابق) ثوابت السرعة المحسوبة مـن المعادلـة الحركيـة للمرتبة الأولى أي أن التفاعل ليس من المرتبة الأولى بالنسبة إلى A ، أما المعادلة الحركية من المرتبة الثانية فقد أظهرت تطابقاً مع المعطيات الحركية مما يدل علـى أن التفاعل هو من المرتبة الثانية وأن ($k = 0.250\ h^{-1}$) . وبناء على ما تقـدم فإن مرتبة التفاعل بالنسبة للمادة A هي الثانية ، وهذا ينطبق على التجربتيـن لأن التفاعل نفسه .

ب) : من أجل التجربة الأولى نجد :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_o} = \frac{1}{(0.250 h^{-1} mol^{-1}.L)(1.00 mol/L)} = 4 \ h$$

$$t_{3/4} = \frac{1}{k}\left[\frac{1}{\frac{1}{4}[A]_o} \quad \frac{1}{[A]_o}\right] = \frac{3}{k[A]_o} = \frac{3}{(0.250)(1.00)} = 12 h$$

ومن أجل التجربة الثانية نجد :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_o} = \frac{1}{(0.250)(2.00)} = 2 \quad h$$

$$t_{3/4} = \frac{3}{k[A]_o} = \frac{3}{(0.250)(2.00)} = 6 \quad h$$

ج) تم حساب ثابت السرعة في الطلب آو يساوي($k = 0.250 \ mol^{-1}.Lh^{-1}$)..

د) معادلة السرعة الآنية هي : $r = k.[A]^2.[B]^0 = k.[A]^2$

التجربة الأولى:

$$t_1 = 4 \ h \Rightarrow r_1 = (0.25.mol^{-1}.Lh^{-1})(0.50 mol/L)^2 = 0.0625 \ mol/L.h$$

$$t_2 = 12 h \Rightarrow r_2 = (0.25)(0.25)^2 = 0.016$$

التجربة الثانية:

$$t_1 = 2 \ h \Rightarrow r_1' = (0.25)(1.00)^2 = 0.25 \ mol L^{-1}.h^{-1}$$

$$t_2 = 6 \ h \Rightarrow r_2' = (0.25)(0.5)^2 = 0.063 \ mol L^{-1}.h^{-1}$$

هـ) إن $r' > r$ بشكل عام ويكون ($r' = 4r$) .

17- إن تفكك H_2O_2 بوجود وسيط إلى ماء وأكسجين معروف كتفاعل من المرتبة الأولى . إن ثابت السرعة لهذا التفاعل عند درجة حرارة محددة يساوي $2.40 \times 10^{-4} \ sec^{-1}$.

آ) احسب زمن نصف التفاعل بالثانية .

ب) كم هو الزمن اللازم لتفكك 75% من H_2O_2 ($\frac{3}{4}$ الكمية الابتدائية)؟

جـ) كم هو الزمن اللازم لتفكك 87.5% من H_2O_2 ($\frac{7}{8}$ الكمية الابتدائية) ؟

د) ماهي العلاقة الكائنة بين $t_{1/2}, t_{3/4}, t_{7/8}$ ؟

الحـل :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k}.\ln 2 = \frac{1}{2.4 \times 10^{-4}}.\ln 2 = 2.89 \times 10^3 \ sec.$$

$$t_{3/4} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_o}{\frac{1}{4}[A]_o} = \frac{1}{2.4\times10^{-4}} \ln \frac{100}{(100-75)} = 5.78\times10^{3} \text{ sec.}$$

$$t_{7/8} = \ln \frac{[A]_o}{\frac{1}{8}[A]_o} = \frac{1}{2.4\times10^{-4}} \ln(8) = 8.66\times10^{3} \text{ sec.}$$

$$\therefore \quad t_{1/2} = \frac{1}{2} t_{3/4} = \frac{1}{3} t_{7/8}$$

18 – يعتـــبر التفـــاعل الكيميـــائي التـــالي $A \longrightarrow B + C$ مـــن المرتبـــة الأولى فإذا بدأنا التفاعل بمقدار (10 g) مـــن A ، فمـــا هـــي الكميـــة المتبقية بعد $t_{1/2}$ 3 و بعد $t_{1/2}$ 6 و بعد $t_{1/2}$ 10 ؟

الحـــل :

$$k = \frac{1}{t} \ln 2$$

	A	$\longrightarrow$	B	+	C
t = 0	10 gm				
1) $t_{1/2}$	5				
2) $t_{1/2}$	2.5				
3) $t_{1/2}$	1.25				
4) $t_{1/2}$	0.625				
5) $t_{1/2}$	0.3125				
6) $t_{1/2}$	0.1563				
7) $t_{1/2}$	0.0781				
8) $t_{1/2}$	0.0391				
9) $t_{1/2}$	0.0195				
10) $t_{1/2}$	9.76×10^{-3}				

∴ الكمية المتبقية بعد $3\ t_{1/2}$ هي $1.25\ gm$ وبعد $6\ t_{1/2}$ هي $0.1563\ gm$ وبعد $10\ t_{1/2}$ هي $9.76\times10^{-3}\ gm$.

19-استنتج معادلة لحساب النسبة المئوية المتبقية بدون تفاعل لتفاعل ما بعد n من نصف التحول .

الحـــــل :

مسلسل	0	1	2	3	4	......	10
t	0	$1\ t_{1/2}$	$2\ t_{1/2}$	3	$4\ t_{1/2}$	......	$10\ t_{1/2}$
الكمية المتبقية	100	50	25	12.5	6.25	......	9.76×10^{-3}

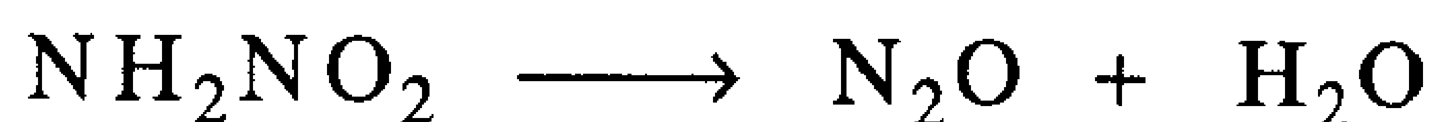
∴ المعادلة هي التالية ، ونجربها عند قيم مختلفة للزمن .

$$C_x=\left[\frac{1}{2^n}\right].100$$

$$C^1_{t_{1/2}}=\frac{1}{2^1}\times100=50\ ;\ C^5_{t_{1/2}}=\left[\frac{1}{2^5}\right].100=3.125$$

$$C^{10}_{t_{1/2}}=\left[\frac{1}{2^{10}}\right].100=0.09766$$

20- إن زمن نصف التفاعل (التحول) $t_{1/2}$ لتفكك NH_2NO_2 إلى N_2O وماء يساوي $123\ min$ عند الدرجة $15\ ^oC$ ، وهو من المرتبة الأولى .



$$NH_2NO_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

آ) ما هي قيمة ثابت السرعة k ؟

ب) كم هو الزمن اللازم من أجل تفكك $2\ gm$ من NH_2NO_2 حتى يتبقى (0.2gm) ثم حتى يتبقى (0.02gm) ؟

الحـــل :

آ)

$$k = \frac{1}{t_{1/2}} \ln 2 = \frac{1}{123} \ln 2 = 5.635\times10^{-3} \quad min^{-1}$$

ب)

$$t_1 = \frac{1}{k} \ln\frac{[A]_o}{[A]} = \frac{1}{5.636\times10^{-3}} \ln\frac{2/M}{(2-1.8)/M} = 408.62 \quad min$$

$$t_2 = \frac{1}{k} \ln\frac{[A]_o}{[A]} = \frac{1}{5.636\times10^{-3}} \ln\frac{2/M}{(2-1.98)/M} = 8.17.24 \quad min$$

21 - ادرس المعطيات التالية من أجل التفاعل : $A \longrightarrow B + C$ ، ثم حدد مرتبة التفاعل بالنسبة للمادة A .

t، min.	[A] mol/L
0	1.50
10	1.20
100	0.15
1000	0.00

الحـــل :

نختبر أولا المعادلة الحركية من المرتبة الأولى ونحدد قيمة ثابت السرعة k من أجل عدة قيم معطاة في الجدول .

$$k_1 = \frac{1}{10} \ln\frac{(1.5)}{(1.2)} = \frac{1}{10} \ln\frac{(1.5)}{(1.2)} = 0.0223 \quad min^{-1}$$

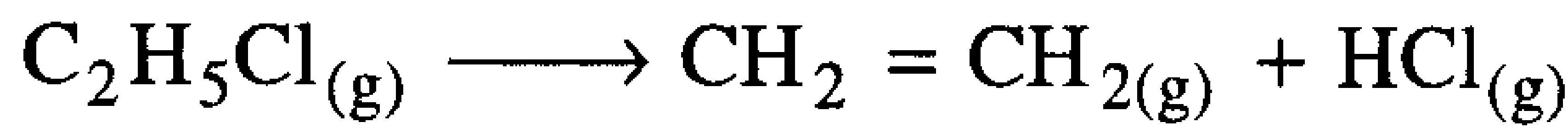
$$k_2 = \frac{1}{t} \ln\frac{[A]}{[A]_o} = \frac{1}{100} \ln\frac{(1.5)}{(0.15)} = 0.0230 \quad min^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{t} \ln\frac{[A]}{[A]_o} = \frac{1}{90} \ln\frac{(1.2)^*}{(0.15)} = 0.0231 \quad min^{-1}$$

واضح أن التفاعل من المرتبة الأولى $(n = 1)$ و ذلك لتطابق المعادلة الحركية من المرتبة الأولى مع المعطيات (النتائج التجريبية).

ملحوظة*: يمكن افتراض أي مرحلة من مراحل التفاعل كنقطة بداية له ، والمهم هو معرفة تغير التركيز بدلالة الزمن .

22- إن تفاعل تفكك كلوريد الايتيل إلى اتيلين وكلوريد الهيدروجين يعد من المرتبة الأولى :



$$C_2H_5Cl_{(g)} \longrightarrow CH_2 = CH_{2(g)} + HCl_{(g)}$$

فإذا علمت أن زمن نصف التفاعل عند الدرجة $200\,^oC$ يساوي 90.0 min .

آ) احسب ثابت السرعة k .

ب) ما هو الزمن اللازم لتفاعل 75% من كلوريد الايثيل .

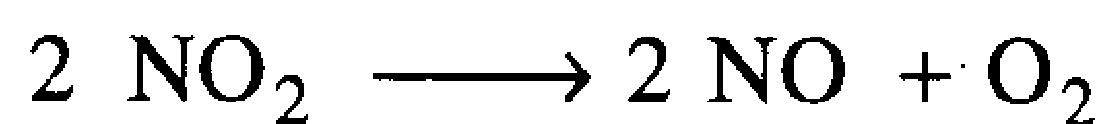
الحـــــل :

$$k = \frac{1}{t}\ln 2 = \frac{1}{90.0}\ln 2 = 7.7\times10^{-3}\quad \text{min}^{-1}$$

$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{[A]_o}{[A]} = \frac{1}{7.7\times10^{-3}}\ln\frac{100}{(100-75)} = 180.04\quad \text{min}$$

23-يتفكك فوق أكسيد النيتروجين إلى أكسيد نيتريك وأكسجين (هو تفاعل من المرتبة الثانية)، فإذا كان ثابت السرعة لهذا التفاعل عند درجة حرارة معينة يساوي : $k = 2\times10^{-8}\quad L.mol^{-1}\,s^{-1}$ وكان التركيز الأولي 0.5 M، فما هو الزمن اللازم لتفاعل NO_2 حتى يصبح تركيزه 0.125 M .

الحـــــل :



$$2\ NO_2 \longrightarrow 2\ NO + O_2$$

بما أن التركيز الابتدائي متساوٍ ، فإننا نجد :

$$t=\frac{1}{k}\left[\frac{1}{[A]}-\frac{1}{[A]_o}\right]=\frac{1}{2\times10^{-8}}\left[\frac{1}{0.125}-\frac{1}{0.5}\right]=3\times10^{8}\ \text{sec}\ .$$

24– إن تفاعل الهيدروجين H_2 مع اليود I_2 لإنتاج HI يخضع لمعادل سرعة من الشكل التالي : $r = k[H_2][I_2]$. إذا علمت أن ثابت سرعة التفاعل عند درجة حرارة محددة يساوي : $2.0\times10^{-6}\ L.mol^{-1}.sec^{-1}$

آ) إذا كان التركيز الابتدائي لكل من الهيدروجين واليود متساوي ويساوي $0.5\ M$ ، فما هو زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ؟ .

ب) ماهو الزمن اللازم لتفاعل 75% من المادة الأولية ($t_{3/4}$) ؟ .

جـ) ما هي العلاقة بين $t_{1/2}, t_{3/4}$ ؟ .

الحــل :

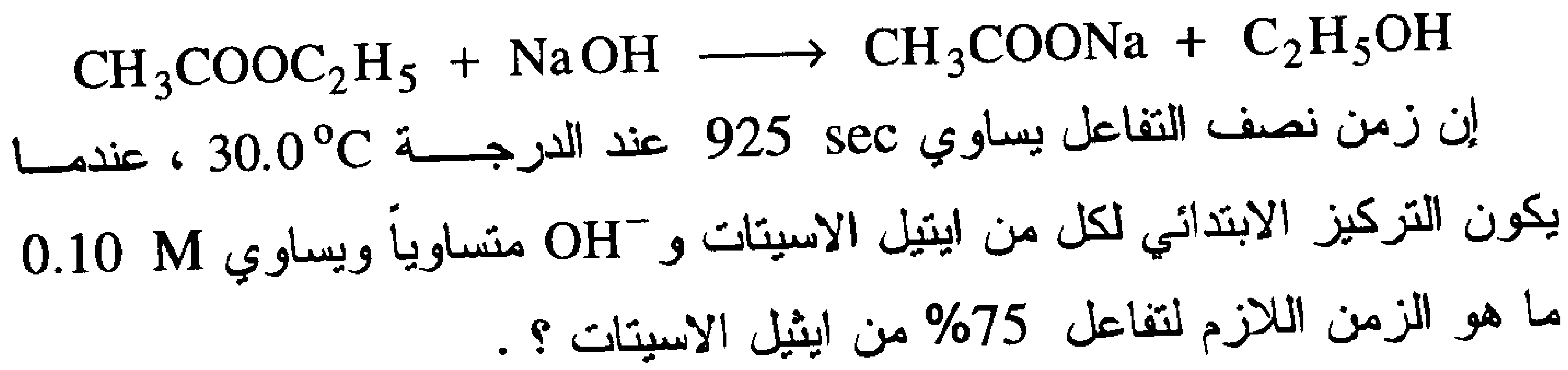
$$[A]_o = [B]_o$$

آ)
$$t_{1/2} = \frac{1}{k\,[A]_o} = \frac{1}{(2\times10^{-6})\times(0.5)} = 1.0\times10^{6}\ \text{sec.}$$

ب)
$$t\frac{3}{4} = \frac{1}{k}\left[\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o}\right] = \frac{1}{2\times10^{-6}}\left[\frac{1}{0.125} - \frac{1}{0.5}\right] = 3.0\times10^{6}\ \text{sec}$$

ج)
$$t_{3/4} = 3\ t_{1/2}$$

25– تتميأ • أسيتات (خلات) الاتيل في وسط قاعدي وفق التفاعل التالي:



$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

إن زمن نصف التفاعل يساوي $925\ sec$ عند الدرجة $30.0\,^{o}C$ ، عندما يكون التركيز الابتدائي لكل من ايتيل الاسيتات و OH^- متساوياً ويساوي $0.10\ M$ ما هو الزمن اللازم لتفاعل 75% من ايثيل الاسيتات ؟ .

الحــل :
$$k = \frac{1}{t_{1/2}[A]_o} = \frac{1}{(925)\times(0.1)} = 0.0108\quad L.mol^{-1}\ sec^{-1}$$

• التميؤ :تعريب لكلمة Hydrolysis وذلك حسب معجم مصطلحات العلم والتكنولوجيا ج2، ص1538، الصادر عن معهد الإنماء العربي طرابلس –ليبيا

$$t=\frac{1}{k}\left[\frac{1}{[A]}-\frac{1}{[A]_0}\right]=\frac{1}{0.0108}\left[\frac{1}{0.025}-\frac{1}{0.10}\right]=2.78\times10^{3}\ \text{sec}\ .$$

26- بينت النتائج التجريبية أن تفـاعل $2NO+O_2 \longrightarrow 2NO_2$ يعـد مـن المرتبة الثالثة . وأن معادلة سرعة هذا التفاعل هـي : $r = k[NO]^2[O_2]$
فإذا حسبنا سرعة التفاعل بوحدة $mol\,L^{-1}\,sec^{-1}$ ، فما هي وحدة k ؟ .

الحـــل :

$$k = \frac{r}{[NO]^2[O_2]} = \frac{mol\ L^{-1}\ sec^{-1}}{(\frac{mol}{L})^2 . (\frac{mol}{L})} = mol^{-2}\ L^2\ sec^{-1}$$

-27 احسب قيمة k ثابت سرعة التفاعل $A \longrightarrow B + C$
من المعطيات التجريبية التالية :

t , min	[A]	t , min	[A]
0	0.80	60.0	0.40
15.0	0.63	120.0	0.20
30.0	0.57		

الحـــل :

نختبر المعادلة الحركية من المرتبة الأولى و نحسب k من أجل كل نقطـــة ، أو نرسم ln[A] بدلالة t (المعادلة 8) فاذا حصلنا على مستقيم دل ذلك علـــى أن التفاعل من المرتبة الأولى ، و ميل المسقيم يساوي (- k) .

ln [A]	- 0.223	- 0.462	- 0.362	- 0.916	-1.609
t	0	15	30	120.0	120

ملحوظة : جرب رســـم هذه المعطيات على ورق رسم بياني واحسب ميـــل المستقيم الناتج ، ويتوجب الانتباه إلى أنك لن تحصل على نفس قيمة kmean المحسوبة أثناه وذلك بسبب أخطاء الحساب ، الأمر الذي يستوجب معالجة النتائج بالطرق الإحصائية .

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_o}{[A]}$$

$$k_1 = \frac{1}{15} \ln \frac{0.8}{0.63} = 0.0159 \quad \text{min.}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{30} \ln \frac{0.8}{0.57} = 0.0113 \quad \text{min.}^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{60} \ln \frac{0.8}{0.4} = 0.0116 \quad \text{min.}^{-1}$$

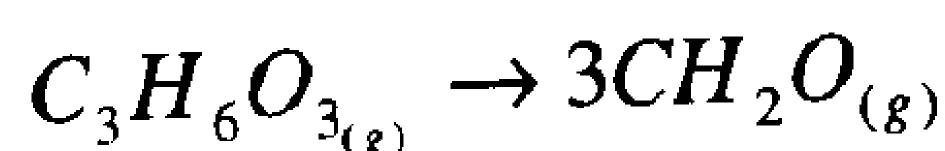
$$k_4 = \frac{1}{20} \ln \frac{0.8}{0.2} = 0.0117 \quad \text{min.}^{-1}$$

$$k_5 = \frac{1}{40} \ln \frac{0.57}{0.2} = 0.0117 \quad \text{min.}^{-1}$$

$$k_{mean} = 1.16 \times 10^{-2} \quad \text{min}^{-1}$$

ونلاحظ هنا أن قيم ثابت السرعة تعد متساوية ضمن حدود الأخطاء التجريبية .

28- يتفكك ثلاثي الأوكسان (triaxane) عند الدرجة $260\ ^oC$ إلى فورمالدهيد وفقا للتفاعل التالي :



$$C_3H_6O_{3_{(g)}} \rightarrow 3CH_2O_{(g)}$$

وقد سجلت المعطيات التجريبية التالية :

time h	ضغط الغاز P_t ، mm Hg
0.00	100.0
1.00	173.0
2.00	218.0
3.00	248.0
4.00	266.0
∞	300.0

آ) ما هي مرتبة التفاعل ؟

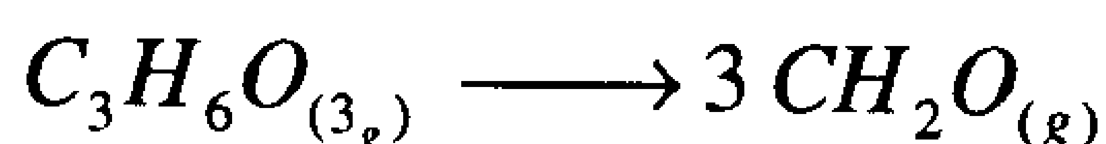
ب) ما هي قيمة k ثابت السرعة ؟

جـ) ما هي قيمة زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ؟

د) ما هي قيمة الضغط الكلي عند الزمن $t_{1/2}$ ؟

الحـــل :

آ) نختبر المعادلة الحركية من المرتبة الأولى :



$$C_3H_6O_{(3_g)} \longrightarrow 3\,CH_2O_{(g)}$$

$$t=0 \quad P^o \qquad 0$$

$$\Delta \quad -P \qquad +3P$$

$$t=\infty \quad (P^o-P) \qquad 3P$$

$$P_t=(P^o-P)+3P=P^o+2P \;\Rightarrow\; P=\frac{P_t-P^o}{2}$$

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{[A]_o}{[A]} = \frac{1}{t}\ln\frac{P^o}{P^o - P} = \frac{1}{t}\ln\frac{P^o}{P_A}$$

$$[A]_o=P^o \Rightarrow [A]=P^o-P=P^o-\frac{(P_t-P^o)}{2}=\frac{3P^o-P_t}{2}$$

نحسب الضغوط الجزئية لثلاثي الأوكسان عند الفترات الزمنية المختلفة ، و
ثم نعيد إنشاء الجدول :

t , h	0.00	1.00	2.00	4.00	3.00	∞
P_t mmHg	100.0	173.0	218.0	266.0	248.0	300.0
$P_{C_3H_6O}$	100.0	63.50	41.0	17.0	26.0	0

$$k_1=\frac{1}{1.00}\ln\frac{(100)}{(63.5)}=0.4541\ h^{-1}$$
$$k_2=\frac{1}{2.00}\ln\frac{(100)}{(41.0)}=0.4458\ h^{-1} \qquad \bar{k}=0.4480\ h^{-1}$$
$$k_3=\frac{1}{3.00}\ln\frac{(100)}{(26.0)}=0.4490\ h^{-1}$$
$$k_4=\frac{1}{4.00}\ln\frac{(100)}{(17.0)}=0.4430\ h^{-1}$$

∴ التفاعل من المرتبة الأولى (n=1)

ب) ثابت السرعة يساوي $\bar{k} = 0.4480 \quad h^{-1}$

جـ)

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{0.4480 \quad h^{-1}} = 1.55 \quad h$$

د)

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{[A]_o}{[A]} \quad ;0.4480=\frac{1}{1.55}\ln\frac{(100)}{P_A}\Rightarrow [A]=50\ mmHg$$

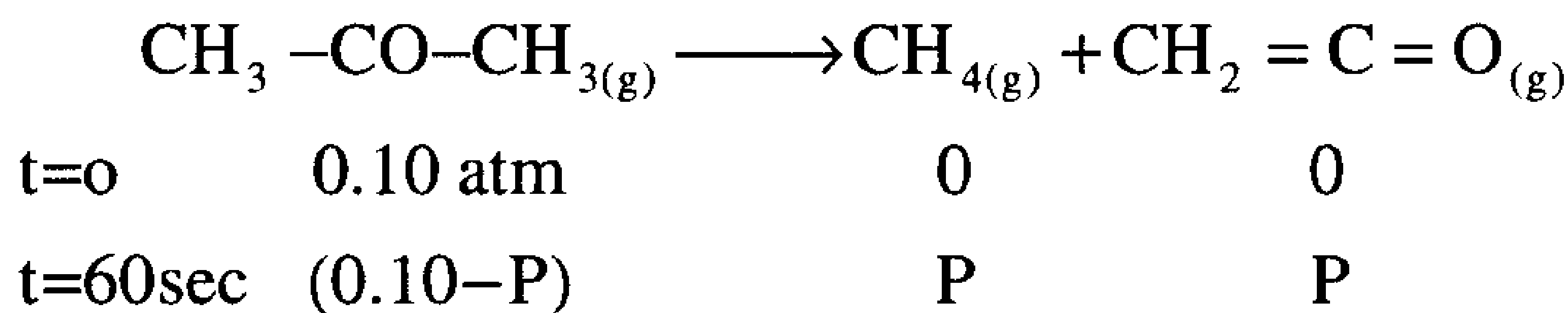
$$[A]=\frac{3\ P^o-P_t}{2} \quad \Rightarrow \quad 50\times 2 = 3\times 100 - P_t \quad \Rightarrow \quad P_t = 200 \quad mmHg$$

29- إن التفكك الحراري لمركب الاسيتون ينتج عنه CH_4 و $(CH_2=C=O)$ C_2H_2OKetere ويعد التفاعل من المرتبة الأولى . بفرض أن درجـــة الحـــرارة ثابتة وأن الضغـــط الابتدائي يساوي 0.10 atm . بعد مـــرور 60 sec ، ازداد الضغط إلى 0.16 atm. (الحجم ثابت)

آ) اعتمـــادا علـــى هـــذه المعطيـــات احســـب ثـــابت ســـرعة التفـــاعل k .

ب) كم ثانية يلزم حتى يصبح الضغط الكلي مساويا 0.180 atm و 0.195 atm.

الحـــــل : آ)



$$CH_3-CO-CH_{3(g)} \longrightarrow CH_{4(g)} + CH_2=C=O_{(g)}$$

t=o	0.10 atm	0	0
t=60sec	(0.10−P)	P	P

$$Ptot = 0.10 - P + P + P = 0.16 \quad atm. \quad \Rightarrow \quad P = 0.06 \quad atm$$

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{P^{o}}{(0.1-p)} = \frac{1}{60}\ln\frac{(0.1)}{(0.04)} = 0.0153 \quad sec^{-1}$$

ب)

$$P_t = 0.10 + P = 0.180 \quad \Rightarrow \quad P = 0.08$$

$$P_t = 0.10 + P = 0.195 \quad \Rightarrow \quad P\# = 0.09$$

$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{[A]_o}{[A]} = \frac{1}{0.0153}\ln\frac{(0.10)}{(0.1-0.08)} = 105.25 \text{ sec}.$$

$$t = \frac{1}{0.0153}\ln\frac{(0.10)}{(0.10-0.09)} = 150.50 \text{ sec}.$$

مسائل غير محلولة في الكيمياء الحركية

1- اذكر خمسة عوامل تؤثر في سرعة التفاعلات الكيميائية

2- ماهو التفاعل المتجانس ؟ وما هو التفاعل غير المتجانس ؟ اذكر مثالاً عن كل منهما .

3 - ما تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل ؟

4 – ما هو الوسيط ؟

5 - يعد تفاعل تفكك SO_2Cl_2 إلى SO_2, Cl_2 من المرتبة الأولى ، وإن زمن نصف التفاعل عند الدرجة $320\,^oC$ يساوي $8.75\ h$.

آ) احسب ثابت السرعة k ؟

ب) إذا بدئ بكمية $2.5\,gm$ من SO_2Cl_2، فما هي الكمية المتبقية بعد $3\ h$ ؟

ج : $k = 0.0792\ h^{-1}$; $[A] = 197\ gm$

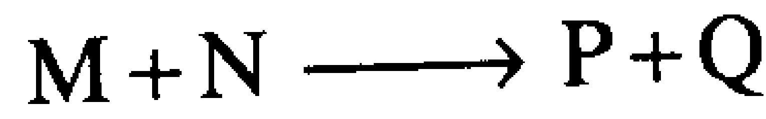
6 - يعطى قانون السرعة للتفاعل التالي : $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ بالعلاقة : $r = k[NO_2]^2[O_2]$ عند الدرجة $25\,^oC$. ويساوي ثابت السرعة $7.1\times10^9\ L^2\ mol^{-2}s^{-1}$ ماسرعة التفاعل عند التركيزين : $[NO_2] = 0.0010\ mol/L$ و $[O_2] = 0.034\ mol/L$.

ج : $r = 2.4\times10^2\ mol\ L^{-1}.S^{-1}$

7- يعطى قانون السرعة للتفاعل التالي : $NO_2 + O_2 \longrightarrow NO + O_3$ بالعلاقة: $r = k[NO][O_3]$. ما مرتبة التفاعـــل لكل مادة متفاعلة ؟ وما هي مرتبـــة التفاعل الكلية ؟

ج : الأولى بالنسبة للمركب NO والأولى بالنسبة للأوزون O_3 والثانية بالنسبة للتفاعل الإجمالي.

8- سجلت النتائج التجريبية التالية في الجدول المدون أدناه للتفاعل :



آ) ماهو قانون السرعة للتفاعل ؟ . ب) ماقيمة ثابت السرعة ؟ .

السرعة $(mol\ L^{-1}s^{-1})$	التركيز الابتدائي (mol / L) [N]	[M]
2.5×10^{-3}	0.010	0.010
5.0×10^{-3}	0.010	0.020
4.5×10^{-2}	0.030	0.020

ج : أ) $r=k[M][N]^2$ ب) $k=2.5\times10^3\ L^2 mol^{-2} s^{-1}$

9- يتفاعل أيون اليود مع أيون الهيبوكلوريت (الذي يوجد في السائل المبيض مثل الوركينا) وفق المعادلـــة : $OCl^- + I^- \longrightarrow OI^- + Cl^-$

وهو تفاعل سريع ، وقد سجلت المعطيات التجريبية التالية :

السرعة $(mol\ L^{-1}.s^{-1})$	التركيز الابتدائي (mol/L) $[I^-]$	$[OCl^{-1}]$
1.75×10^{4}	1.7×10^{-3}	1.7×10^{-3}
3.50×10^{4}	1.7×10^{-3}	3.4×10^{-3}
3.50×10^{4}	3.4×10^{-3}	1.7×10^{-3}

آ) ما هو قانون السرعة للتفاعل ؟ ب) حدد قيمة ثابت السرعة k ؟ .

ج : آ) $r = k\,[OCl^-]\,[I^-]$; ب) $k = 6.1 \times 10^9 \ L\,mol^{-1}\,s^{-1}$

10- في التفاعل التالي :



$$2\ NO + Cl_2 \longrightarrow 2\ NOCl$$

اكتب معادلة السرعة الأكثر احتمالاً من المعطيات التجريبية التالية :

التجربة	$[NO]\,mol/L$	$[Cl]\,mol/L$	$r, mol\,L^{-1}.s^{-1}$
1	0.380	0.380	5.0×10^{-3}
2	0.760	0.760	4.0×10^{-2}
3	0.380	0.760	1.0×10^{-2}

ج : $r = k[NO]^2\,[Cl]$

11- يتفكك المركب SO_2Cl_2 وفق المعادلة :



$$SO_2Cl_{2(g)} \longrightarrow SO_{2(g)} + Cl_{2(g)}$$

والتفاعل من المرتبة الأولى وله ثابت سرعة $k = 2.2\times10^{-5}\ s^{-1}$ عند الدرجة $320\,^oC$. إذا كان التركيز الابتدائي لمركب SO_2Cl_2 في وعاء التفاعل يساوي $(0.0040\ M)$ فما هو تركيزه : آ) بعد ساعة واحدة .
ب) بعد يوم واحد .

ج : آ) $3.7\times10^{-3}\ M$. ب) $6.0\times10^{-4}\ M$.

12- يتفكك HI وفق المعادلة : $2HI_{(g)} \longrightarrow H_{2(g)} + I_{2(g)}$

والتفاعل هو من المرتبة الثانية وله ثابت سرعة $k = 1.6\times10^{-3}\ L\,mol^{-1}\,s^{-1}$ عند الدرجة $700\,^oC$. ماهو التركيز الابتدائي ليوديد الهيدروجين في هذه التجربة ؟

ج : $3.2\times10^{-4}\ M$

13– يعبر عن تركيز الدواء في الجسم غالباً بواحدة mg لكل kg من وزن الجسم . يساوي التركيز الابتدائي لدواء ما في جسم حيوان 30.0mg/kg من وزن جسمه . بعد ساعتين انخفض التركيز إلى 10 mg/kg من وزن الجسم . فإذا كان استهلاك الدواء حيوياً يتم بعملية من المرتبة الأولى ، فما هو ثابت السرعة بواحدة min^{-1} ؟

ج : $k = 9.17 \times 10^{-3}\ min^{-1}$

14– تفاعل من المرتبة الأولى له ثابت سرعة يساوي $k = 106 \times 10^{-3}\ s^{-1}$.
ما هو زمن نصف عمر المادة المتفاعلة (زمن نصف التفاعل) ؟ .

ج : $t_{1/2} = 4.3 \times 10^{2}\ sec.$

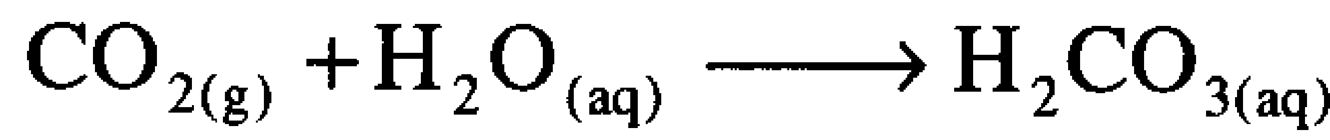
15– إن زمن نصف التفاعل لتفاعل ما من المرتبة الأولى يساوي 15 دقيقة ، ما الجزء الذي يبقى من الكمية الابتدائية بعد ساُعتين ؟

ج : $\frac{1}{256}$

16– يتفكك NOCl وفق المعادلة $2NOCl \longrightarrow 2NO + Cl_2$ ويساوي ثابت السرعة $k=9.3\times10^{-5}\ Lmol^{-1}s^{-1}$ عند الدرجة $100\,^oC$ ويساوي $k = 1.0 \times 10^{-3}\ L\,mol^{-1}\ S^{-1}$ عند الدرجة $130\ ^oC$. ماهي قيمة طاقة التنشيط ؟ E_a بواحدة kJ/ mol ، ثم استخدم المعطيات عند $100\ ^oC$ لحساب الثابت A .

ج : $E_a = 99\ KJ/mol$; $A = 6.8 \times 10^{9}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$

17 – يتفاعل ثاني أكسيد الكربون CO_2 مع الماء ويشكل حمض الكربونيك



$$CO_{2(g)} + H_2O_{(aq)} \longrightarrow H_2CO_{3(aq)}$$

وللتفاعل ثابت سرعة يساوي $k = 2.1\times10^{-3}\ \ s^{-1}$ عند الدرجة $0\ ^oC$.

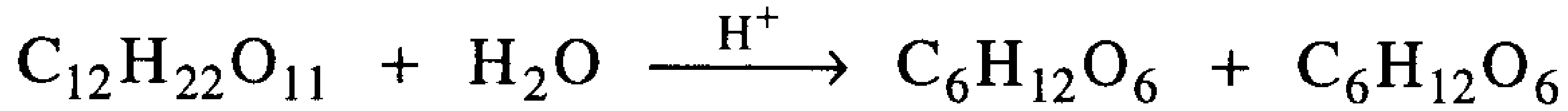
ما هي قيمة طاقة التنشيط E_a بواحدة KJ/mol ؟

ج : $E_a = 78\ \ kJ/mol$

18- سرعة الكثير من التفاعلات تتضاعف كلما ارتفعت درجة الحرارة بمقدار $(10\ ^oC)$.افترض أنك بدأت تفاعلا ما عند الدرجة $25\ ^oC$ ، فما قيمة طاقة التنشيط E_a إذا كانت سرعة التفاعل تتضاعف بارتفاع درجة الحرارة إلى $35\ ^oC$ ؟

ج : $E_a = 52.9\ \ kJ/mol$

19- عند الدرجة $35\ ^oC$ يساوي ثابت التفاعل التالي : $k = 6.2\times10^{-5}\ s^{-1}$



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H^+} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

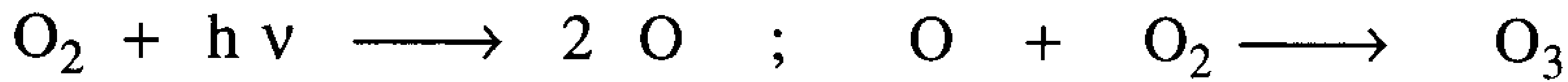
سكروز   جلوكوز   فركتوز

وتساوي طاقة تنشيط التفاعل $E_a = 108\ \ kJ/mol$. ماقيمة ثابت السرعة للتفاعل عند الدرجة $25\ ^oC$ ؟

ج : $k = 2.3\times10^{-4}\ \ s$

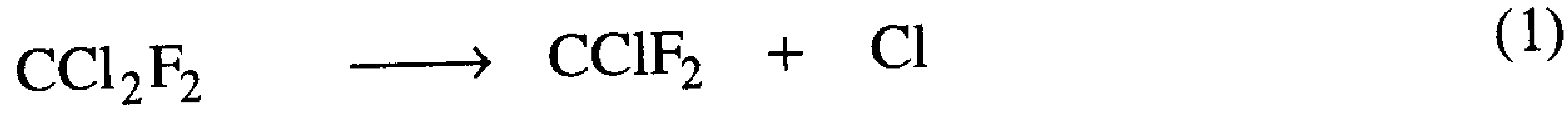
20- في طبقات الجو العليا توجد طبقة الأوزون O_3 التي تحمي الأرض من وصول الأشعة فوق البنفسجية الضّارة ، يتولد الأوزون وفق التفاعلات :

($h\nu$ طاقة ضوئية - أشعة فوق البنفسجية)

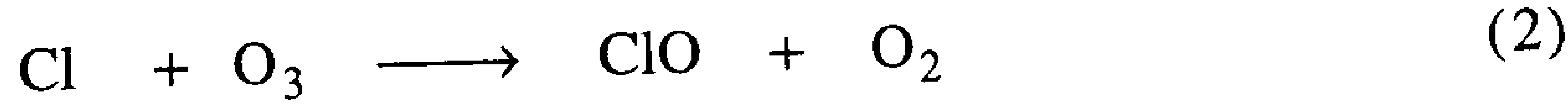


$$O_2 + h\nu \longrightarrow 2\ O \quad ; \quad O + O_2 \longrightarrow O_3$$

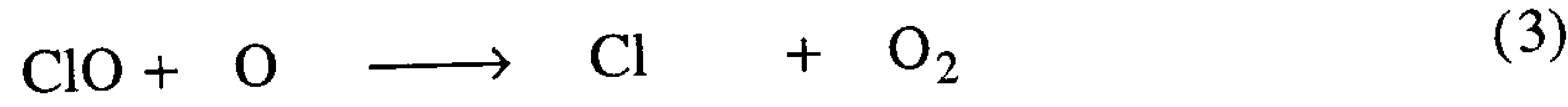
إن إصدار مركبات الفلوروكربون المستخدمة في المرذذات (aerosols) البخاخات وموائع التبريد مثل (الفريون -12) (CCl_2F_2) ، إلى الجو تتناثر وتصل بالنهاية إلى طبقة الأوزون فتخربها بالتفاعلات التالية (تذكّر ثقب الأزون الذي حدث بفعل هذه التفاعلات) .



$CCl_2F_2 \longrightarrow CClF_2 + Cl$ (1)



$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$ (2)



$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$ (3)

بين كيف تعمل هذه التفاعلات على تخريب طبقة الأوزون .

ج : يلاحظ أن التفاعلين (2) و (3) هما تفاعلان متسلسلان ، فالتفاعل (2) يستهلك وبكميات هائلة جداً جزيئات O_3 النافعة بينما يستهلك التفاعل (3) ذرات الأكسجين التي تعد أحد المواد الداخلة في إنتاج الأوزون ، وإن ذرة الكلور الناتجة في التفاعل (3) تعود فتتفاعل من جديد في التفاعل (2) وتنتج ClO الآكلة لذرات O وهكذا تلاحظ أنه يكفي مبدئياً إنتاج ذرة واحدة من الكلور التي إذا وصلت لطبقة الأزون بدأت على الفور تفاعلاً متسلسلاً يستهلك الكثير من جزيئات O_3 وذرات O وهذا ما حدث في ثقب الأزون الذي رصدته الأقمار الصناعية ، وقد حرمت اتفاقية ريودي جانيرو عام (1992) دولياً إنتاج واستهلاك مثل هذه المواد (الفريون-12) وماشابهها حماية للحياة على الكرة الأرضية لأن الأشعة البنفسجية (ذات الطاقة العالية نسبياً) إذا وصلت إلى الأرض فإنها تخرب الحياة وتحدث أمراضاً سرطانية للكائنات الحية .

21- ماهو الوسيط المتجانس والوسيط غير المتجانس ؟ وكيف يعمل كل منهما ؟ اذكر مثالاً عن كل منهما .

22- ما الفرق بالمعنى والمفهوم بين الامتزاز (adsorption) والامتصاص (absorption) ؟ .

الفصل الثاني عشر

الاتزان الكيميائي

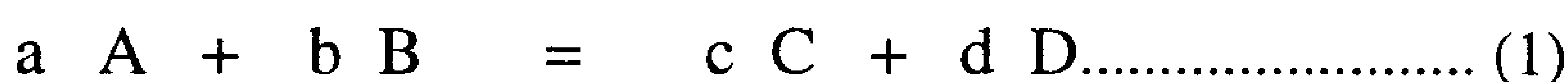
Chemical Equilibria

1- الاتزان الديناميكي :

هو حالة يصلها النظام الذي يحوي تفاعلاً ما بعد فترة ما من الزمن (تختلف من تفاعل لآخر) ، وعندها يحدث التفاعل في الاتجاهين المباشر والمنعكس بنفس السرعة ، ولذلك يكون النظام في حالة توازن ديناميكي (حركي) وتبقى تركيز المتفاعلات (reactants) والنواتج (products) ثابتة مع الزمن وموجودة مادام الاتزان قائماً ، وتكون طاقة النظام في حدها الأدنى (وهو وضع مفضل) لذلك يستتب الاتزان .

2- قانون الاتزان :

ويدعى قانون فعل الكتلة ، وينص على " يساوي ثابت الاتزان K_c ناتج ضرب تركيز النواتج مرفوعة لأمثالها في المعادلة الموزونة مقسومة على ناتج ضرب تركيز المتفاعلات مرفوعة لأمثالها في المعادلة الموزونة ". ونعبر عن ذلك من أجل التفاعل التالي ، كما يلي :



$$a\ A + b\ B = c\ C + d\ D \quad \text{.......................} \quad (1)$$

متفاعلات جهة يسرى   نواتج جهة يمنى

$$K_c = \frac{[C]^c\ [D]^d}{[A]^a\ [B]^b} \quad \text{..................................} \quad (2)$$

يدل الدليل c في K_c على أن ثابت الاتزان حسب بدلالة التركيز (مول/لتر) وهو الحرف الأول من كلمة (تركيز = Concentration) ويحسب K_c من أجل التفاعلات التي تحوي مواد سائلة أو غازية . أما إذا كان التفاعل غازياً

فيمكن أن نعبر عـن التركيز بـدلالة الضغوط الجزئية ونرمز لثابت الاتزان فـي هذه الحالة K_p :

$$K_p = \frac{P_C^c . P_D^d}{P_A^a . P_B^b} \quad \text{...} \quad (3)$$

كما ونحسب ثابت الاتزان الكسري K_x (من أجل تفاعلات تحوي مواد سـائلة أو غازية) عندما نعوض في قانون فعل الكتلة عن التركيز بالكسور المولية x .

$$K_X = \frac{X_C^c . X_D^d}{X_A^a . X_B^b} \quad \text{.....................................} \quad (4)$$

ويمكن الوصول إلى حالة الاتزان وفق إحدى الطرق التالية :

1 - نضع المواد المتفاعلة فقط في وعاء التفـاعل ومـن ثـم نحقـق شـروط التفاعل (من حرارة وضغط) وبعدها ننتظر حتى الوصول إلى حالة الاتزان (ثبات التركيز مع الزمن وتكوّن النواتج) .

2- ننجز نفس التفاعل بوضع النواتج فقط في وعاء التفاعل وبنفـس الطريقـة ننتظر حتى ثبات الاتزان حيث تتكون كمية من المتفاعلات .

3- نضع في وعاء التفاعل مزيجاً من المتفاعلات والنواتج عند نسـب غـير توازنية ، ومن ثم ننتظر حتى يصل التفاعل إلى حالة الاتزان .

إن قيمة ثابت الاتزان تعكس مدى انزياح الاتزان جهـة النواتـج أو المتفـاعلات ونميزه كالتالي:

- **عندما يكون K كبيراً** : يدلّ ذلك على أن التفاعل منزاح كثيراً جهة النواتـج أي أن تركيز النواتج يفوق كثيراً تركيز المتفاعلات ويقترب التفاعل من التمام .
- **عندما يكون $K \approx 1$** : تكون تركيز النواتج والمتفاعلات متساوية تقريبـاً عنـد الاتزان .
- **عندما يكون $K << 1$** : يكون الاتزان منزاح كثيراً جهة المتفـاعلات ويكـون تركيز النواتج صغيرا جدا بالمقارنة مع تركيز المتفاعلات .

3- العلاقة بين ثوابت الاتزان : K_x , K_p ,K_c

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta ng} \quad .... \quad (5)$$

Δn_g هي تغير عدد المولات الغازية وتساوي : عدد المـــــولات الغازيـــة للنواتـــج مطروحا منها عدد المولات الغازية للمتفاعلات ، وتحسب للتفاعل (1) كما يلي :

$$\begin{aligned} \Delta n_g &= \Sigma n_g (\text{Products}) - \Sigma n_g (\text{reacants}) \\ \Delta n_g &= (c+d) - (a+b) \end{aligned} \quad .... \quad (6)$$

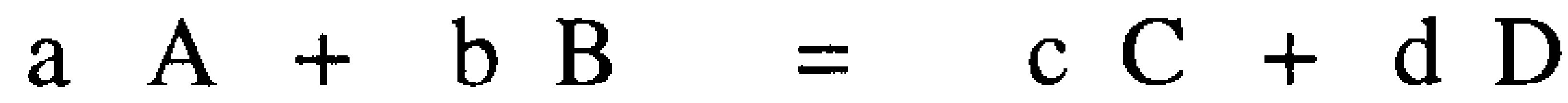
$$K_p = K_x . P_t^{\Delta ng} \quad .... \quad (7)$$

P_t= الضغط الكلي (Total Pressure) المطبق على التفاعل المتوازن .

لاحظ انه إذا كان $\Delta n_g = 0$ فإن : $(K_p = K_x)$ و $(K_p = K_c)$.

ولإثبات العلاقة $K_c = K_p (\frac{1}{RT})^{\Delta n}$

للنظام المتزن على صورة



$$a\ A + b\ B = c\ C + d\ D$$

متفاعلات الجهة يسرى   نواتج الجهة يمنى

نجد أن
$$K_c = \frac{[C]^c\ [D]^d}{[A]^a\ [B]^b}$$

و
$$K_p = \frac{P_C^c .\ P_D^{\ d}}{P_A^{\ a} . P_B^{\ b}}$$

من القانون العام للغازات نجد أن $P_X = n_X RT$

وحيث أن التركيز $[X] = \frac{n_X}{V}$

$$P_X = \frac{n_X}{V} RT, \quad P_X = [x]RT$$

$$[x] = \frac{P_X}{RT}$$

وبالتعويض عن قيمة Kc في المعادلة السابقة
$$K_c = \frac{(\frac{P_c}{RT})^c (\frac{P_D}{RT})^d}{(\frac{P_A}{RT})^a (\frac{P_B}{RT})^b}$$

بأخذ $(\frac{1}{RT})$ عامل مشترك

$$K_p = \frac{P_C^c . P_D^{\ d}}{P_A^{\ a} . P_B^{\ b}} \times (\frac{1}{RT})^{(c+d)-(a+b)}$$

وحيث أن $\Delta n = (c+d) - (a+b)$

$$\boxed{K_c = K_p (\frac{1}{RT})^{\Delta n}}$$

4- حساب ثابت الاتزان K :

تتبع الخطوات التالية عند حساب ثابت الاتزان :

1-تحدد قيم التركيز الابتدائية* للمواد المتفاعلة من قبل المجرب الذي ينفذ التفاعل بمزج المواد المتفاعلة مع بعضها (ويعد هذا مبدأ للزمن حيث $t = 0$).

2- يحدد التغير في التركيز* (Δ) مع الزمن : و يحسب من الفرق في التركيز بين الحالة الابتدائية والحالة التوازنية ، بالاستفادة من العلاقة المولية الكائنة بين المواد المتفاعلة والناتجة في معادلة التفاعل الموزونة.

3- تحدد التركيز عند الاتزان : ونحدد هنا ما تبقى من تركيز المواد المتفاعلة وما نتج من تركيز في المواد الناتجة عند الاتزان .

4- نعوّض القيم المحسوبة في (1 , 2 و3) في علاقة ثابت الاتزان فنحصل على المطلوب (انظر المسائل المحلولة) .

---

*يمكن استخدام عدد المولات أو الضغوط الجزئية بدلاً من التركيز .

5 - مبدأ لوشاتيليه : Le chatieliers principle

وينص على " إذا أثرنا على تفاعل متزن بمؤثر خارجي أي بتغير في (التركيز- الضغط- الحرارة) فإن الاتزان ينزاح إلى الجهة التي تعاكس هذا الأثر وتبطل مفعوله " . من الضروري التمييز بين حالة الاتزان وبين قيمة ثابت الاتزان ، إن الأولى وضع حركي يتأثر بأي من المتغيرات التي ذكرناها(الحرارة-الضغط-التركيز) ، أما الثانية فيمثل ثابت الاتزان فيها نسبة (انظر تعريف ثابت الاتزان)، و نذكر الملاحظات التالية التي توضح مبدأ لوشاتيليه (تذكر معادلة التفاعل 1) :

1- إن إضافة أي مادة متفاعلة أو ناتجة إلى مزيج التفاعل المتزن تجعل الاتزان يختل ويحاول التفاعل من تلقاء نفسه إيجاد وضع توازني جديد تكون طاقة التفاعل عنده أقل ما يمكن و يحافظ التفاعل على قيمة ثابت الاتزان ولكن تركيز المتفاعلات والنواتج تتغير (تذكر أن ثابت التوازن هو نسبة) ، فينزاح إلى الجهة التي تستهلك هذه الزيادة ، أي ينزاح التفاعل من اليسار إلى اليمين عند إضافة متفاعلات (التفاعل 1) ، وينزاح من اليمين إلى اليسار عند إضافة مواد ناتجة .

2- إن نزع إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة من وعاء التفاعل المتزن تجعل الاتزان يختل ومن ثم يحاول إيجاد وضع توازني جديد تتغير خلاله تركيز المتفاعلات والنواتج إلا أن قيمة ثابت الاتزان تبقى نفسها مادامت درجة الحرارة لم تتغير، فينزاح إلى الجهة التي تعوّض النقص.

3- إن زيادة الضغط الكلي (P_t) (بإنقاص الحجم) يدفع التفاعل(يزيحه) إلى الجهة ذات عدد الجزيئات الأقل .

4-لا يؤثر الضغط على التفاعلات المتوازنة في الحالة السائلة أو الصلبة أو كليهما .

5- إن تسخين التفاعل المتزن يدفعه إلى الاتجاه الماص للحرارة (والعكس صحيح) .

6 -إن العامل الوحيد الذي يؤثر في قيمة ثابت الاتزان هو الحرارة ويبقى ثابت الاتزان ثابتاً مادامت درجة الحرارة T ثابتة .

7- لا يؤثر استخدام وسيط في تفاعل ما على قيمة ثابت الاتزان لأنه يسرّع كلا التفاعلين المباشر والمنعكس بنفس القيمة .

6 – الثرموديناميك و الاتزان :

يمكن حساب ثابت الاتزان بمعرفة تركيز المواد المشاركة في التفاعل عند الاتزان أو من المعطيات الثرموديناميكية ΔG° باستخدام العلاقة :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \text{.......................................} \quad (8)$$

حيث :

R ثابت الغازات العام = (8,314 J/mol k)

T درجة الحرارة بدرجات كلفن = (298 k)

$(K_c = K)$ للتفاعلات المتزنة في حالة المحاليل

$(K_p = K)$ للتفاعلات المتزنة في الحالة الغازية

وتعطي العلاقة (8) ثابت الاتزان عند الدرجة القياسية 25^oC .

وإذا أردنا حساب ثابت الاتزان عند درجة أخرى غير الدرجة القياسية 25^oC ، نستخدم العلاقة التالية :

$$\Delta G' = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{.......................................} \quad (9)$$

$$\Delta G' = -RT \ln K \quad \text{.......................................} \quad (10)$$

حيث :

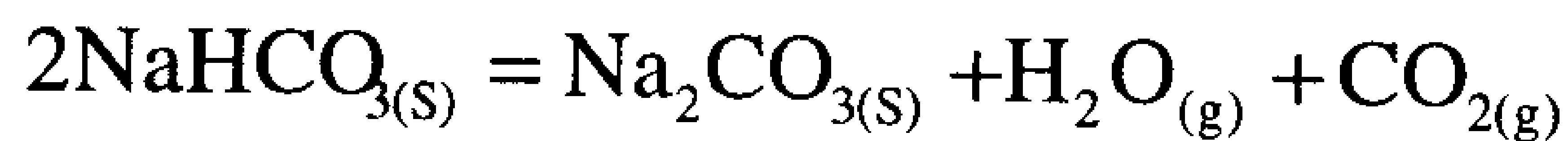
$\Delta G'$: هي تغير طاقة جيبس الحرّة للتفاعل عند الدرجة T *

7- الاتزان غير المتجانس : Heterogenous equilibria

إذا وجد في مزيج التفاعل المتزن أكثر من طور واحد ، فندعو هذا بـــالاتزان غير المتجانس .

مثال :

تفكك (بيكربونات) الصوديوم بالحرارة .



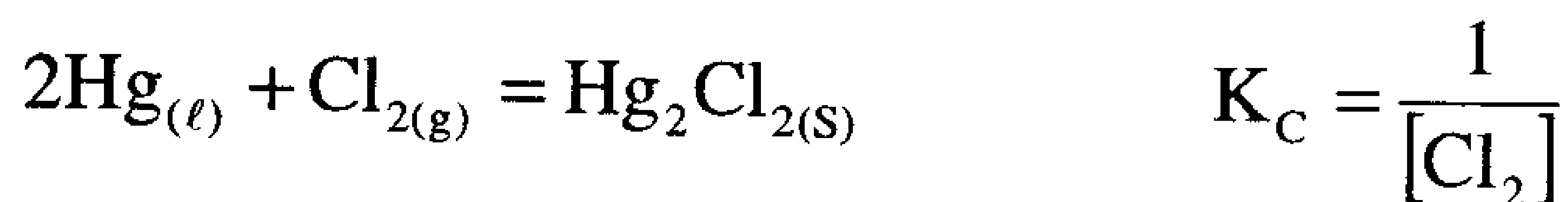
$$2NaHCO_{3(S)} = Na_2CO_{3(S)} + H_2O_{(g)} + CO_{2(g)}$$

$$K = \frac{\left[Na_2CO_{3(S)}\right]\left[H_2O_{(g)}\right]\left[CO_{2(g)}\right]}{\left[NaHCO_{3(S)}\right]^2}$$

$$\left[H_2O_{(g)}\right]\left[CO_{2(g)}\right] = \frac{K\left[NaHCO_{3(S)}\right]^2}{\left[Na_2CO_{3(S)}\right]} = K_C \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(11)$$

والنتيجة هي : إذا حوى التفاعل غير المتجانس مواد صلبة نقية أو مواد سائلة نقية فإننا نعد تركيزها مساوية الواحد .

مثال :



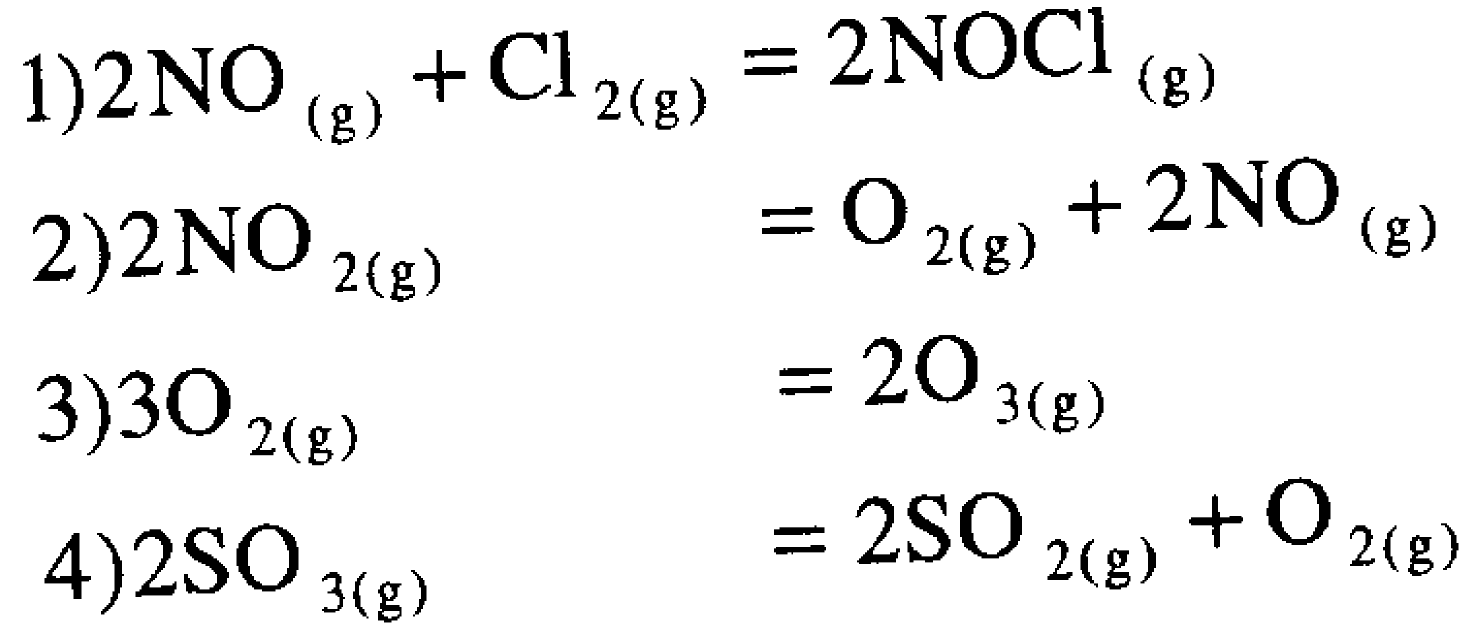
$$2Hg_{(\ell)} + Cl_{2(g)} = Hg_2Cl_{2(S)} \qquad K_C = \frac{1}{[Cl_2]}$$



$$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} = NH_4Cl_{(S)} \qquad K_C = \frac{1}{\left[NH_{3(g)}\right]\left[HCl_{(g)}\right]}$$

مسائل محلولة في الاتزان الكيميائي

1- اكتب ثابت الاتزان للأنظمة المتزنة التالية :



$$1)\ 2NO_{(g)} + Cl_{2(g)} = 2NOCl_{(g)}$$

$$2)\ 2NO_{2(g)} = O_{2(g)} + 2NO_{(g)}$$

$$3)\ 3O_{2(g)} = 2O_{3(g)}$$

$$4)\ 2SO_{3(g)} = 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

الحـــــل :

$$1)\ K_c = \frac{[NOCl_{(g)}]^2}{[NO_{(g)}]^2\ [Cl_{2(g)}]}$$

$$2)\ K_c = \frac{[NO_{(g)}]^2\ [O_{2(g)}]}{[NO_{2(g)}]^2}$$

$$3)\ K_c \frac{[O_{3(g)}]^2}{[O_{2(g)}]^3}$$

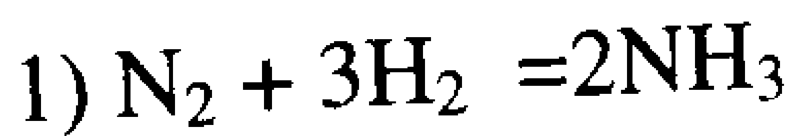
$$4)\ K_c = \frac{[SO_{2(g)}]^2\ [O_{2(g)}]}{[SO_{3(g)}]^2}$$

2- اكتب التفاعلات الكيميائية المرافقة بمعرفة ثوابت الاتزان التالية :

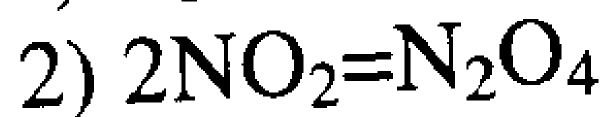
$$1)\ K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\ [H_2]^3} \qquad 2)\ K_c = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$$

$$3)\ K_c \frac{[H_2O]\ [CO]}{[H_2]\ [CO_2]} \qquad 4)\ K_c = \frac{[HCl]^2}{[Cl_2]\ [H_2]}$$

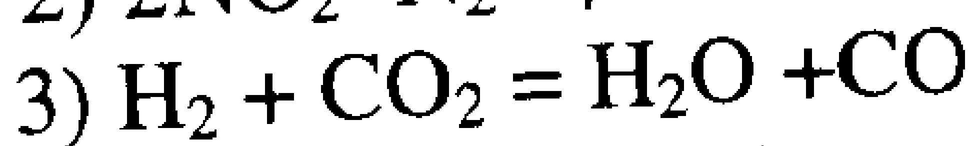
الحـــــل :



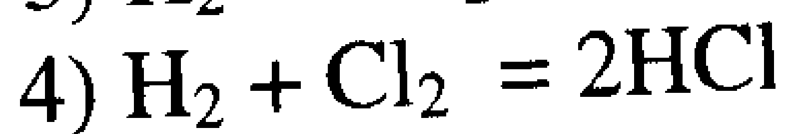
1) $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$



2) $2NO_2 = N_2O_4$

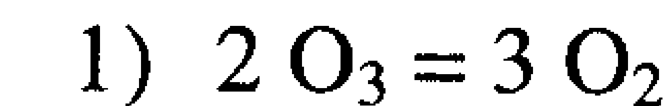


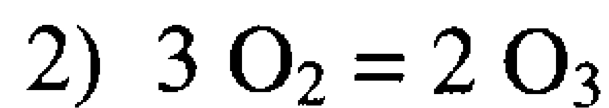
3) $H_2 + CO_2 = H_2O + CO$



4) $H_2 + Cl_2 = 2HCl$

3- أوجد العلاقة الرياضية التي تربط بين ثوابت الاتزان للتفاعلين التاليين :


1) $2\ O_3 = 3\ O_2$


2) $3\ O_2 = 2\ O_3$

الحـــــــل :

نوجد ثابت الاتزان للتفاعل (1) .

$$K_{c_1} = \frac{[O_2]^3}{[O_3]^2} \qquad (1)$$

ثم نوجد ثابت الاتزان للتفاعل (2) .

$$K_{c_1} = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3} \qquad (2)$$

نلاحظ أن ثابت الاتزان للتفاعل (2) = مقلوب ثابت الاتزان للتفاعل (1) .

$$K_{c_1} \times K_{c_2} = \quad K_{c_1} = \frac{[O_2]^3}{[O_3]^2} \times \quad K_{c_1} = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3} = 1$$

4- أوجد التركيز المولاري M في الحالات التالية :

آ) غاز الهيدروجين (H_2) تحت ضغط 10 جو(atm) وعند درجة $0^\circ C$.

ب) 10.0 جرام من غاز الـــهيدروجين(H_2) فـــي دورق حجمـــه 1.0 لـــتر وعند درجة حرارة $0^\circ C$.

ج) 10.0 جرام من غاز الأمونيا (NH_3) في دورق حجمه 2,0 لتر وعند درجة حرارة $0\ ^\circ C$

الحــــــل :

آ) من القانون العام للغازات نجد .

$$P\,V = n\,R\,T \quad \Rightarrow \quad C = \frac{n}{V} = \frac{P}{R\,T}$$

$$C = \frac{n}{V} = \frac{(10\ \cancel{atm})}{(0.0821 \frac{\cancel{atm}.L}{mol \cancel{K}}) \times (273.16\ \cancel{K})} = 0.45\ \ M = 0.45\ mol/L$$

ب) من العلاقة $(n = \frac{m}{M})$ أي عدد المولات = $\frac{\text{الكتلة}}{\text{الوزن الجزيئي}}$.

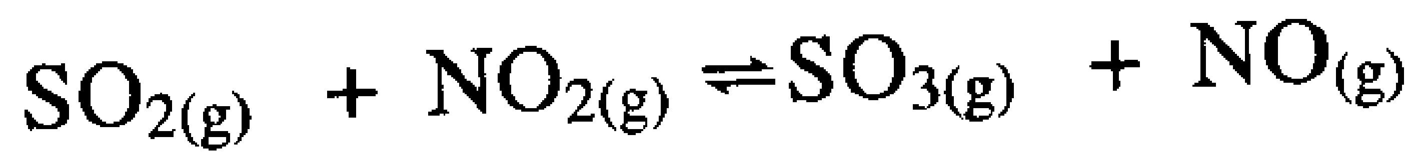
عدد مولات الهيدروجين = $\frac{10 \text{جرام}}{2.0 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}}$ = 5.0 مول .

التركيز المولاري = $\frac{n}{V} = \frac{5.0 \text{مول}}{1.0 \text{لتر}} = 5.0$ مول/لتر .

ج) عـــدد مولات الأمونيا = $\frac{10.0 \text{ جرام}}{17.0 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.59$ مول .

التركيز المولاري = $\frac{n}{V} = \frac{0.59 \text{ مول}}{1.0 \text{ لتر}} = 0.59$ مول/لتر .

5- درس التفاعل الكيميائي التالي عند درجة حرارة ما :



وتبين أنه يحوي 0.6 مول مـــن SO_2 و 0.3 مول مـــن NO_2 و 1.1 مـــول من SO_3 و 0.80 مول من NO في وعاء سعته 1 لتر .

آ) اكتب ثابت اتزان التفاعل . ب) احسب ثابت الاتزان .

ج) إذا وضعت الكميات السابقة في وعاء حجمه 2.0 لتر فـــهل يؤثـــر ذلـــك في ثابت الاتزان ؟

الحـــل :

آ)
$$K_c = \frac{[SO_3]\,[NO]}{[SO_2]\,\,[NO_2]}$$

ب)
$$K_c = \frac{\left[\frac{1.1}{1.0}\right]\,\left[\frac{0.8}{1.0}\right]}{\left[\frac{0.6}{1.0}\right]\,\left[\frac{0.3}{1.0}\right]} = 4.89$$

ج) بما أن : عدد المولات المتفاعلة = عدد المولات الناتجة أي أن :
$\Delta n = 0$. إذن ليس للحجم تأثير على قيمة ثابت الاتزان K_c .

6 - لدينا النظام الكيميائي الغازي المتزن التالي : $A + B \rightleftharpoons C + D$
إذا كان التركيز الابتدائي للمواد المتفاعلة (A) ، (B) هو 1.0 M، 2.0 M على التوالي، وبلغ تركيز المادة (B) عند الاتزان 1.5 M . احسب ثابت الاتزان K_c لهذا النظام .

الحـــــــل :

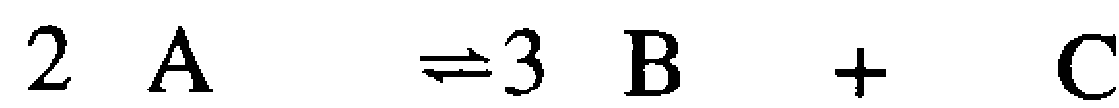
	A	+	B	⇌	C	+	D	
t = o	1.00		2.00		0		0	التركيز الابتدائي
Δ	- x		- x		+ x		+ x	
at eq.	(1.00 - x)		(2. 00 -x)		x		x	التركيز عند الاتزان
	0.5		1.50		0.5		0.5	التركيز عند الاتزان

ولكي نستطيع إيجاد قيمة K_c لهذا النظام لابد من معرفة قيمة (x) وحيث إنه من المعطيات وجد أن تركيز المادة (B) عند الاتزان = 1.5 فإننا نجد :

$$2.00 - x = 1.50 \quad \Rightarrow \quad x = 2.00 - 1.50 = 0.5$$

$$K_c = \frac{[5.0]\ [0.5]}{[0.5]\ \ [1.5]} = \frac{0.5}{1.5} = 0.33$$

7- عند خلط 0.2 مول من المادة A مع 1.0 مول مـــن المـــادة B و 2.0 مول من المادة C في إناء حجمه 1.0 لتر حدث التفاعل الغازي المتجـــانس واستقرت حالة الاتزان التالية :

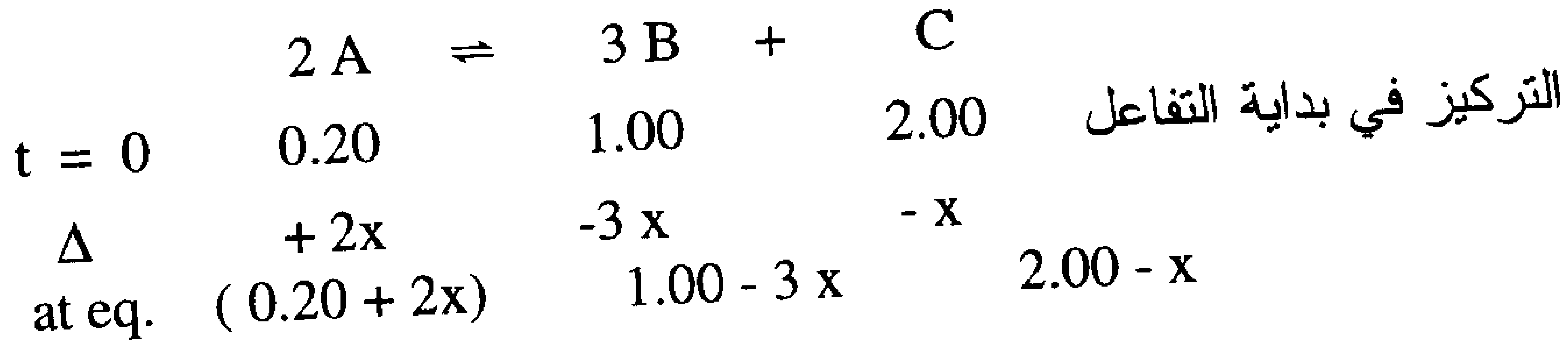


$$2\ A \rightleftharpoons 3\ B + C$$

وقد أظهرت نتيجة تحليل الخليط المتزن عن وجود 0.6 مول من المـــادة A في وعاء التفاعل . احسب ثابت الاتزان K_c لهذا التفاعل .

الحـــل :

من المعلومات المتوفرة لدينا نلاحظ زيادة المادة A حيـــث إن كميتـــها كانت 0.2 مول وعند الاتزان أصبحت 0.6 مول . وهذا يعني زيادة مقدارهــا (0.6 - 0.2 = 0.4 مول) و يدل هذا على أن التفاعل يسير من اليمين إلى اليسار ونلخص الموقف كما يلي :



	$2A$	$\rightleftharpoons$	$3B$	+	C	
$t = 0$	0.20		1.00		2.00	التركيز في بداية التفاعل
Δ	$+2x$		$-3x$		$-x$	
at eq.	$(0.20 + 2x)$		$1.00 - 3x$		$2.00 - x$	

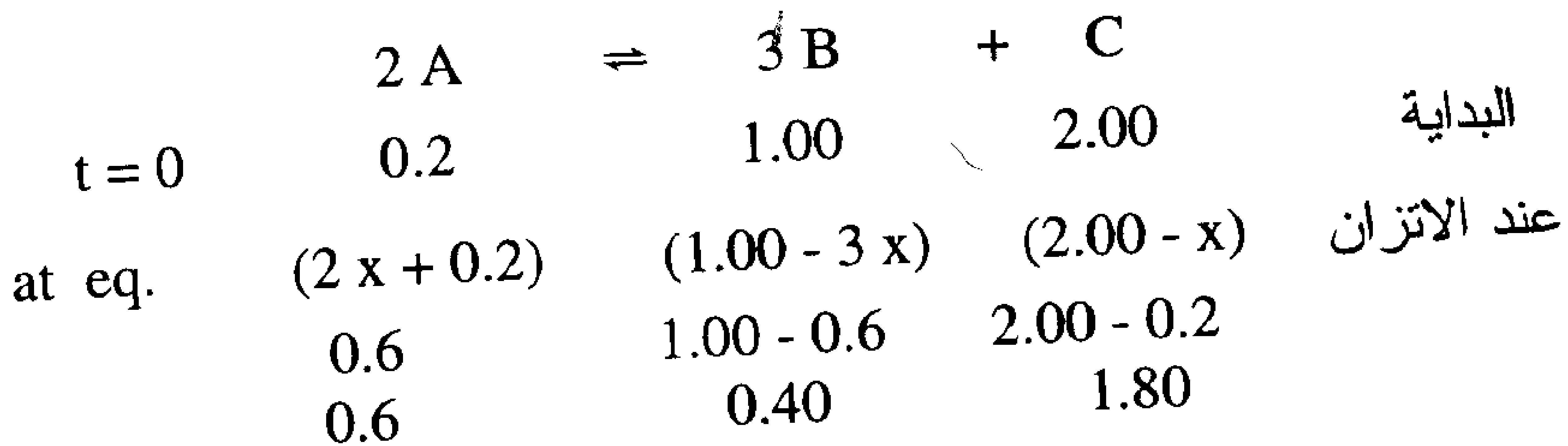
المعادلة توضح أنه كلما تفاعل 1.0 مول من المادة C مع 3 مول من المادة B يتكون لدينا 2.0 مول من المادة A .

لنفرض أنه تفاعل x مول من المادة C فتحتاج إلى 3 x مـــن المـــادة B لتكوين 2 x من المادة A . وحيث أن المادة (A) زاد تركيزها من 0.2 مـــول إلى 0.6 مول ، فيمكن القول إن :

$$\therefore \quad 0.20 + 2x = 0.6 \quad \therefore \quad 2x = 0.6 - 0.2$$

$$\therefore \quad X = \frac{0.4}{2} = 0.2 \text{ mol}$$

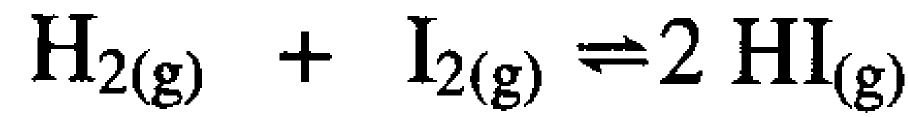
ونلخص الموقف الآن في صورته النهائية :



	$2A$	$\rightleftharpoons$	$3B$	+	C	
$t = 0$	0.2		1.00		2.00	البداية
at eq.	$(2x + 0.2)$		$(1.00 - 3x)$		$(2.00 - x)$	عند الاتزان
	0.6		$1.00 - 0.6$		$2.00 - 0.2$	
	0.6		0.40		1.80	

$$K_c = \frac{[B]^3[C]}{[A]^2} = \frac{[0.4]^3[1.80]}{[0.6]^2} = \frac{0.1152}{0.36} = 0.32$$

8-التفاعل المتوازن الآتي عند درجة حرارة 700 م° له ثابت إتزان $K_c=16$.



$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,HI_{(g)}$$

فإذا وضعنا 2.00 مول من كل من غاز H_2 وغاز I_2 في وعاء حجمه 500 سم^3 وسخن الخليط إلى الدرجة 700 م° حتى استقرت حالة الاتزان . احسـب تركـيز المواد عند الاتزان .

الحــــل :

حيث أن عدد المولات المتفاعلة = عدد المولات الناتجة .

أي أن $\Delta n = 0$ ، $\therefore$ ليس للحجم تأثير على الاتزان .

نلاحظ من معادلة الاتزان أن 1.0 مول من غاز I_2 يتحد مع 1.0 مـول مـن غاز H_2 لتكوين 2.0 مول من غاز HI .

لنفرض أن ماتفكك من كل من $H_2 , I_2 = x$ مول ، $\therefore$ ما يتكون من $HI = 2x$ مول ، ونلخص الموقف في الآتي :

	$H_{2(g)}$ +	$I_{2(g)}$ ⇌	$2\,HI_{(g)}$	
$t = 0$	2.00	2.00	0	التركيز الابتدائي
Δ	$-x$	$-x$	$+2x$	
at eq.	$2.00 - x$	$2.00 - x$	$2x$	عند الاتزان

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \Rightarrow 16 = \frac{(2x)^2}{(2.00-x)(2.00-x)}$$

و بأخذ الجذر التربيعي للطرفين نجد أن :

$$\frac{2x}{2.00-x} = 4 \quad \Rightarrow \quad 0.8 - 4x = 2x \quad \Rightarrow \quad x = \frac{8}{6} = 1.33$$

$\therefore$ عند الاتزان $[I_2] = [H_2] = 2.00 - x = 2.00 - 1.33 = 0.67$ mol

$[HI] = 2x = 2 \times 1.33 = 2.66$ mol

9- في إحدى التجارب لدراسة الاتزان في النظام



عند درجة حرارة $1100°\ K$ وجد أنه تفاعل 2.0 مول من SO_2 مع واحد مول من O_2 في إناء حجمه 500 سم^3 ونتج 1.60 مول من SO_3 . احسب ثابت الاتزان K_c مع افتراض عدم وجود SO_3 في بداية التفاعل .

الحـــــل :

من معادلة الاتزان نلاحظ أن :

عدد المولات المتفاعلة ≠ عدد المولات الناتجة ، وأن $\Delta n \neq 0$

∴ للحجم تأثير على الاتزان .

∴ يتوجب إيجاد تركيز كل من المواد الداخلة والمواد الناتجة في حجم الإناء وهو 500 سم^3 .

∴ $[O_2] = \frac{1.0 \text{ مول}}{0.5 \text{ لتر}} = 4.0$ مول/لتر .

$[SO_2] = \frac{2.0 \text{ مول}}{0.5 \text{ لتر}} = 2.0$ مول/لتر .

$[SO_3] = \frac{1.6 \text{ مول}}{0.5 \text{ لتر}} = 3.2$ مول/لتر .

$$K_c = \frac{[SO_2]}{[SO_2]^2[O_2]}$$

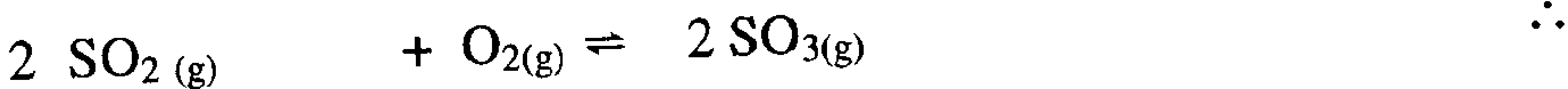
	$2\,SO_{2(g)}$ +	$O_{2(g)} \rightleftharpoons$	$2\,SO_{3(g)}$	
$t = 0$	2.00 M	1.00 M	0	بداية التفاعل
Δ	$-x$	$-x$	$+2x$	التغير
at eq.	$2.00 - 2x$	$1.00 - x$	$2x$	عند الاتزان

وحيث إنه عند الاتزان وجد أن عدد مولات SO_3 المتكونة = 1.6 مول ومنها نستطيع إيجاد قيمة x حيث :

$1.6 = 2x \Rightarrow x = 0.8$

∴ نجد عدد المولات عند الاتزان :

∴

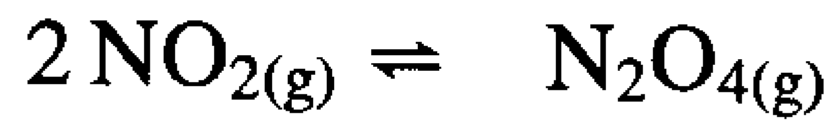


2.00 - 1.6	1.00 – 0.8	1.6	عند الاتزان
0.4	0.2	1.6	
$\frac{0.4}{0.5}=0.8$	$\frac{0.2}{0.5}=0.4$	$\frac{1.6}{0.5}=3.2$	∴ التركيز عند الاتزان

بالتعويض في معادلة ثابت الاتزان فإننا نجد قيمة K_c :

$$K_c=\frac{[3.2]^2}{[0.8]^2\ [0.4]}=\frac{10.24}{0.256}=40$$

10- ثنائي أكسيد النيتروجين NO_2 غاز بني محمر، و عندمـــا تنخفـض درجـة حرارته فإنها تساعد على التفاعـــل لإعطـــاء رابـع أكسـيد النيـتروجين N_2O_4 وهو غاز عديم اللون ، والتفاعل هو :



$$2\,NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$$

وضعت كمية مقدارها 0.235 جـــرام مــن ثنــائي أكسـيد النيـتروجين فـي دورق محكم الإغلاق حجمه 100 سم^3 وتركـــت لفـترة زمنيـة عنـد درجـة حرارة 55 م° حتى استقرت حالة الاتزان ووجد أن ماتبقى فـي الـدورق مـن غاز NO_2 يزن 0.115 جرام . احسب ثابت الاتزان K_c لهذا التفاعل .

الحـــــل :

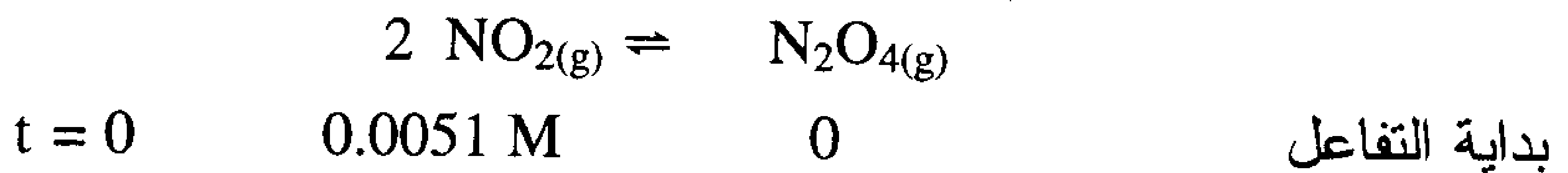
في هذه المسألة الكميات المتفاعلـــة والمتبقيـة بعـد حصـول الاتــزان أعطيـــت بوحدة الجرام ، و لحساب ثابت الاتزان يجب أن تكون الكميات معبراً عنها بوحدة المول ، لذلك يتوجب تحويل الوزن بالجرامات إلى مولات .

∴ عدد المولات عند بداية التفاعل من $NO_2=\frac{0.235\ \text{جرام}}{46\ \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}}=0.0051$ مول

∴ عدد المولات عند الاتزان من $NO_2=\frac{0.115\ \text{جرام}}{46\ \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}}=0.0025$ مول

والفرق بينها يعطى ماتم تحويله من NO_2 إلى $N_2O_4=0.0026$ مول

ونلخص الموقف كما يلي :



		$2\,NO_{2(g)} \rightleftharpoons$	$N_2O_{4(g)}$
بداية التفاعل	t = 0	0.0051 M	0

$\Delta \qquad -2x \qquad\qquad +x$

عند الاتزان $\qquad$ at eq. $\quad 0.0051 - 2x \qquad x$

ويمكن إيجاد قيمة x حيث أن : $\quad 0.0026 = 2x$

$$\therefore \quad 0.0013 = \frac{0.0026}{2} = x$$

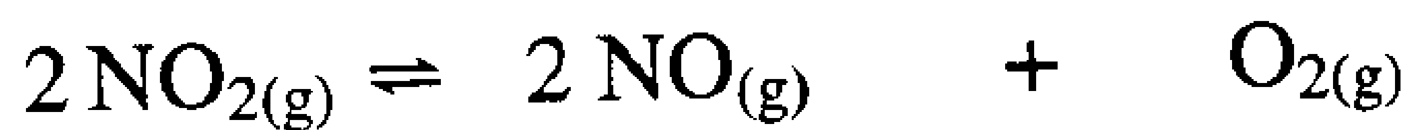
وحيث إن حجم الوعاء = 0.1 لتر .

$$\therefore \text{ تركيز } [NO_2] = \frac{0.0025}{0.1} = 0.025 \quad M$$

$$\text{تركيز } [N_2O_4] = \frac{0.0013}{0.1} = 0.013 \quad M$$

$$\therefore K_c = \frac{(0.013)}{(0.025)^2} = \frac{0.013}{0.000625} = 20.8$$

11- لدى دراسة النظام المتزن التالي .



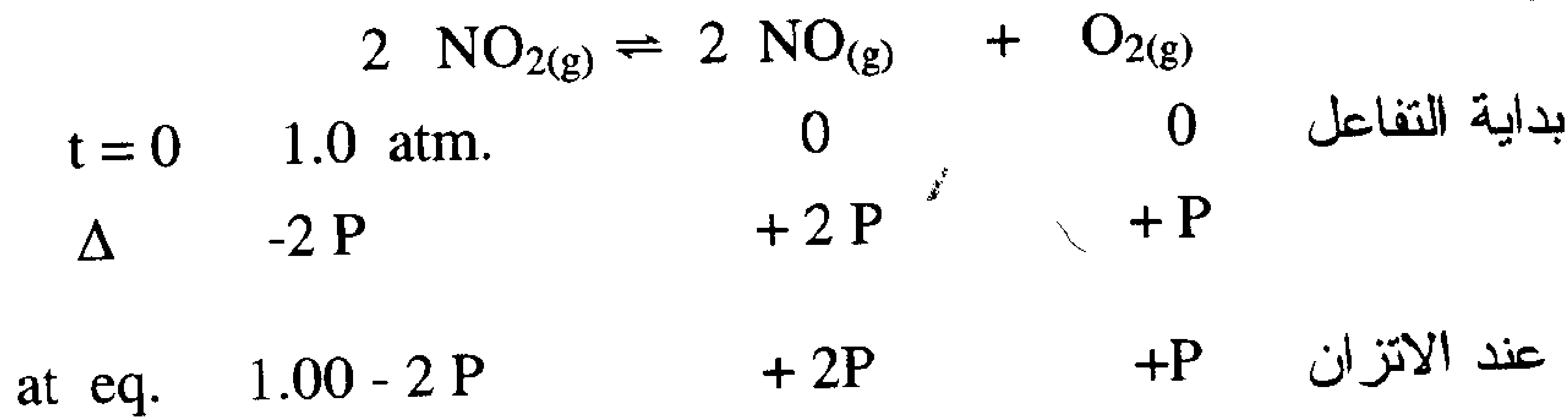
$$2NO_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)} + O_{2(g)}$$

وضعت كمية من NO_2 في دورق تحت ضغط بلغ 1.00 جو (atm) وبعد استقرار حالة الاتزان أصبح الضغط داخل الدورق 1.40 جو (atm) .

احسب K_p لهذا النظام .

الحـــل :

نلخص الموقف كمايلي :



	$2NO_{2(g)}$	$\rightleftharpoons 2NO_{(g)}$	$+ \; O_{2(g)}$	
t = 0	1.0 atm.	0	0	بداية التفاعل
Δ	-2 P	+ 2 P	+ P	
at eq.	1.00 - 2 P	+ 2P	+P	عند الاتزان

من قانون دالتون للضغوط الجزئية نجد :

$$P_t = P_{NO2} + P_{NO} + P_{O2}$$

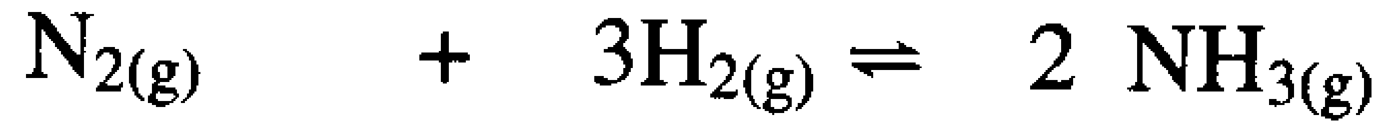
وحيث إن الضغط الكلي للخليط في الوعاء = 1.40 جو . فإننا نجد قيمة P بالتعويض في العلاقة أعلاه :

$\therefore$ $1.4 = (1.00 - 2\,P) + (2\,P) + (P)$ جو (atm.)

$\therefore\ P = 0.4$ atm جو

$$K_P = \frac{(P_{NO})^2 (P_{O2})}{(P_{NO_2})^2} = \frac{(0.8)^2 (0.4)}{(0.2)^2} = \frac{0.256}{0.04} = 6.40$$

12- ليكن التفاعل التالي :



$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,NH_{3(g)}$$

عند خلط H_2 , N_2 بنسبة مولية(3 : 1) و عند ضغط يبلغ 100 جو (atm) ودرجة حرارة تبلغ 300 م° ، كانت النسبة المئوية الحجمية للأمونيا % 52.0 عند الاتزان .

آ) كم تبلغ الضغوط الجزئية لكل من NH_3 N_2 , H_2 عند الاتزان .

ب) احسب K_p, K_c لهذا النظام .

الحـــــل :

الضغط الكلي للخليط = مجموع الضغوط الجزئية للغازات المكوّنة للخليط

وطبقا لقانون دالتون نجد أن : $P_t = P_{NH3} + P_{N2} + P_{H2}$

وحيث إن النشادر يشغل 52% حجما يكون :

$\therefore$ ضغط النشادر الجزئي = 100جو $\times \frac{52}{100} = 52$ جو

$\therefore$ الضغط الجزئي لغازي N_2 , H_2 = الضغط الكلي – الضغط الجزئي للنشادر

= 100 – 52 = 48 جو .

ونظراً إلى أن نسبة الجزيئات (H_2: N_2 = 3 : 1)، يكون الكسر المولي للـهيدروجين $\frac{3}{4}$ وللنيتروجين $\frac{1}{4}$ (لأن مجموع عدد المولات يساوي أربعة) .

$\therefore$ الضغط الجزئي $H_2 = 48$جو $\times \frac{3}{4} = 36$ جو.

$\therefore$ الضغط الجزئي $N_2 = 48$جو $\times \frac{1}{4} = 12$ جو .

ب)

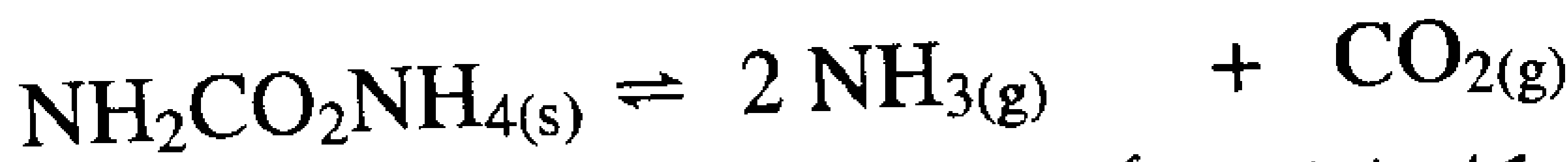
$$K_p = \frac{(P_{NH3})^2}{(P_{N2})(P_{H2})^3} = \frac{(52)^2}{(12)(36)^2} = \frac{2704}{559872} = 4.83\times10^{-3}$$

$$K_c = K_p\left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta ng} \quad ; \Delta n_g = 2 - (1+3) = -2$$

ومن معادلة ثابت الاتزان نجد :

$$K_c = 4.83\times10^{-3}\left(\frac{1}{0.0821\times573}\right)^{-2} = 10.7$$

13- تستقر حالة الاتزان التالية :



$$NH_2CO_2NH_{4(s)} \rightleftharpoons 2\,NH_{3(g)} + CO_{2(g)}$$

عندما توضع كاربامات الأمونيوم في إناء مفرّغ ، وعند درجة حـــرارة مـــا بلغ الضغط الكلي للنظام 150 جو (atm) عند الاتزان .

آ) ماهي الضغوط الجزئية لكل من NH_3 , CO_2.

ب) احسب K_P لهذا النظام .

ج) إذا حدث الاتزان عند درجة 127 م° احسب K_c.

الحـــــل :

آ) هذا النظام المتزن نظام غير متجـــانس حيـــث إن المـــواد متواجـــدة فـــي طورين غازي وصلب ، فإن ثابت الاتزان يعبر عنه كما يلي

$$K_p = (P_{NH_3})_g^2(P_{CO_2})_g$$

وبما أن قانون دالتون ينص على أن : الضغط الكلي يساوي مجمـــوع الضغـــوط الجزئية للغازات المكونة للنظام وتتحدد قيمة كل منها بنسبة عـــدد جزيئاتـــه فـــي الخليط الغازي .

$$\Delta n_g = 1 + 2 = 3$$

$\therefore$ الضغط الجزئي لغاز NH_3 = 150جو $\times\frac{2}{3}$ = 100 جو

الضغط الجزئي لغاز CO_2 = 150جو $\times\frac{1}{3}$ = 50 جو

ب)

$$K_P = (100)^2(50) = 5.0\times10^5$$
$$K_c = K_P\left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta ng} = 5.0\times10^5\left(\frac{1}{0.0821\times400}\right)^3$$
$$K_c = 5.0\times10^5\left(\frac{1}{32.84}\right)^3 = 13.5$$

14- يساوي ثابت الاتزان($K_P = 4.40$) للنظام الغازي المتزن التالي :



$$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$$

عندما كانت درجة الحرارة $2000°$ K . احسب ثابت الاتزان K_c لهذا النظـــام عند درجة الحرارة نفسها .

الحــــل :

بمعلومية K_P نستطيع أن نجد قيمة K_c من خلال العلاقة :

$$K_C = K_P\left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta ng} \quad \Rightarrow \quad \Delta n_g = 2 - 2 = 0$$

و حيث أن $\Delta n_g = 0$ نجد .

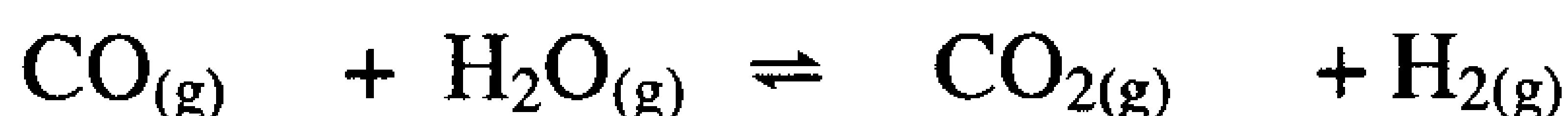
$$\therefore \quad K_c = K_P\left(\frac{1}{RT}\right)^{\circ}$$
$$K_c = K_P = 4.40$$

15– للتفاعل المتزن الآتي :



$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$

كان التركيز عند الاتزان لكـــل مـــن $(CO)_g$ ، $H_2O_{(g)}$ ، (0.1mol/L) وتركـــيز، $CO_{2(g)}$ ، (0.4 mol/L) وتركيز $(H_2)_g$ = 0.1 mol/L . = 0.1 mole/L فـــإذا أضيف 0.3 مول من $(H_2)_g$ لوعــــاء حجمـــه 1.0L. احســـب التركـــيز الجديـــد لـــ$(CO_2)_g$ عندما تعود حالة الاتزان .



	$CO_{(g)}$	$+ H_2O_{(g)}$ $\rightleftharpoons$	$CO_{2(g)}$	$+ H_{2(g)}$	
عند الاتزان (I)	0.1	0.1	0.4	0.1	Mol/L
بعد الإضافة	0.1	0.1	0.4	0.4	
عند الاتزانII	(0.1+x)	(0.1+x)	(0.4-x)	(0.4-x)	

$$K_C = \frac{[CO_2]_g[H_2]_g}{[CO]_g[H_2O]_g}$$

$$K_C = \frac{(0.4-x)(0.4-x)}{(0.1+x)(0.1+x)} = \frac{(0.4-x)^2}{(0.1+x)^2} = 4$$

بأخذ الجذر التربيعي للطرفين

$$\therefore 2 = \frac{(0.4-x)}{(0.1+x)} \quad 0.2 + 2x = 0.4 - x$$

$$\therefore 3x = 0.4 - 0.2 = 0.2 \qquad \therefore x = \frac{0.2}{3} = 0.07$$

$$\therefore [H_2] = [CO_2] = 0.4 - 0.07 = 0.33 \text{ mol/L}$$

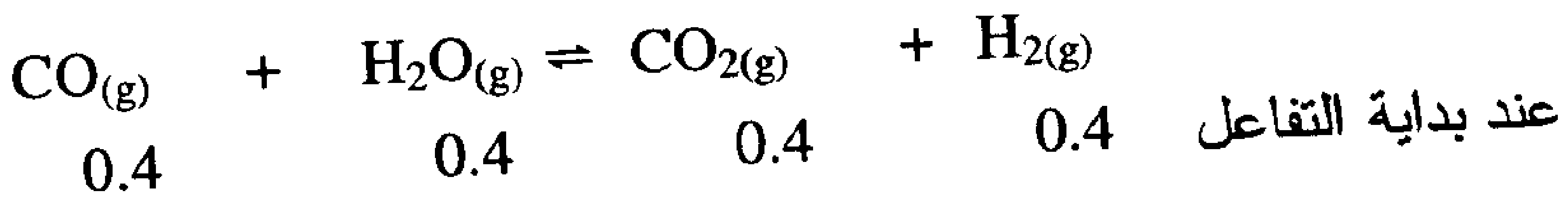
16-عند درجة حرارة 600° K وجد أن ثابت الاتزان للتفـــاعل التـــالي يســاوي $K_c = 302$ للتفاعل المتوازن التالي .



$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$

فإذا وضع 0.4 مول من كل من H_2 ,CO , H_2O ,CO_2 في وعـــاء ســعته 2.0 لتر عند درجة حرارة 600 ° K ، فكم يكــون تركــيز كــل مــن هــذه الغازات عند حصول الاتزان عند نفس الدرجة من الحرارة .

الحـــل :



$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$

عند بداية التفاعل 0.4 0.4 0.4 0.4

نحسب تركيز كل من هذه الجزيئات في الوعاء الذي سعته 2.0 لتر كما يلي :

التركيز $= \frac{0.4 \text{ مول}}{2.0 \text{ ليتر}} = 0.2$ مول / ليتر .

نفرض أن x مول تتفاعل من كل من $CO_{(g)}$ ، H_2O ويتكون x مول من كــل من $CO_{2(g)}$ ، $H_{2(g)}$.

نلخص الموقف في الآتي :



$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$

عند الاتزان $0.2 + x$ $\quad 0.2 + x$ $\quad 0.2 - x$ $\quad 0.2 - x$

و بالتعويض في قيمة K_c نجد :

$$302 = \frac{(0.2+x)(0.2+x)}{(0.2-x)(0.2-x)} = \frac{(0.2+x)^2}{(0.2-x)^2}$$

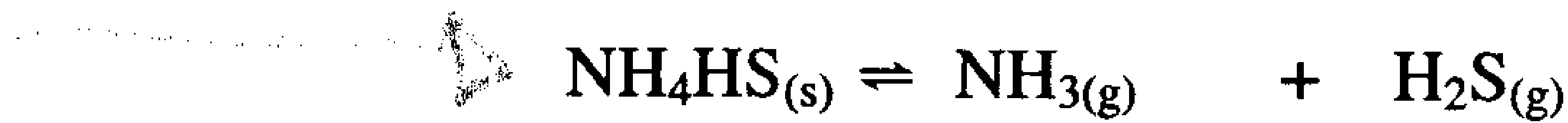
و بأخذ الجذر التربيعي للطرفين نجد :

$$17.378 = \frac{0.2+x}{0.2-x} \quad \Rightarrow \quad x = \frac{3.2756}{18.378} \therefore x = 0.178$$

$$\therefore [CO] = [H_2O] = 0.2 - x = 0.2 - 0.178 = 0.022$$

$$[CO_2] = [H_2] = 0.2 + x = 0.2 + 0.178 = 0.378$$

17-وجد أن K_p للنظام الكيميائي غير المتجانس والمتزن التالي يساوي (0.11) :



$$NH_4HS_{(s)} \rightleftharpoons NH_{3(g)} + H_2S_{(g)}$$

عند درجة حرارة 77 ° F . احسب ثابت الاتزان K_c لهذا النظام عند نفس درجة الحرارة .

الحـــــل :

بما أن النظام غير متجانس ومكون من طورين غاز وصلب ، نجد .

$$K_c = [NH_{3(g)}]\ [H_2S_{(g)}]$$

$$t_c = \frac{F-32}{18} = \frac{77-32}{18} = \frac{45}{1.8} = 25^{\circ}C \quad ; \quad \Delta n_g = 2-0 = 2 \text{ مول}$$

$$T = 25 + 273 = 298 \quad K$$

و لإيجاد قيمة K_c نعوض في العلاقة التالية :

$$K_c = K_P(\frac{1}{RT}) = 0.11(\frac{1}{0.0821 \times 298})^2 = 0.11(\frac{1}{24.4658})$$

$$K_c = 0.11(0.04)^2 = 1.76 \times 10^{-4}$$

18- خليط منN_2O_4 ، NO_2 في حالة اتزان عند الدرجة $25\ ^oC$ وضغط كلـــي يساوي $85.50\ KPa$، فإذا كان ضغط N_2O_4 الجزئي يساوي$57.0\ KPa$ للتفاعل التالي :



$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2\ NO_{2(g)}$$

فاحسب : آ) K_p . ب) K_c. ج) ΔG° بالكيلو جول .

الحـــــل :

آ) إيجاد قيمــــة K_p : يتوجــب أولا حســـاب قيمـــة الضغــط الجزئـــي لغـــاز NO_2 ومن ثم نعوض في علاقة ثابت الاتزان :

$$P_t = PN_2O_4 + PNO_2$$
$$85.5\ Kpa = 57.0\ KPa + PNO_2$$
$$PNO_2 = 85.5 - 57.0 = 28.5\ KPa$$

بالتعويض في معادلة ثابت الاتزان التالية نجد قيمة K_p :

$$\therefore \quad K_p = \frac{(PNO_2)^2}{(PN_2O_4)} = \frac{(28.5)^2}{(57.0)} = 14.25$$

ب) إيجاد قيمة K_c : بالتعويض في العلاقة التالية :

$$K_c = K_P\left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta ng} \quad \Rightarrow \quad \Delta n_g = 2 - 1 = 1.0$$
$$K_c = 14.25\left(\frac{1}{0.0821 \times 298}\right)^1 = 0.582$$

ج) لإيجاد قيمة ΔG° نعوض في العلاقة :

$$\Delta G^\circ = -RT\ \ln\ K_p$$
$$\Delta G^\circ = -2.303\ RT\ \log\ K_p$$
$$= -2.303 \times 8.314 \times 298 \times \log 14.25$$
$$= -6584.55\ J/mol = -6.584\ KJ/mol$$

19- يوجد في وعاء سعته 10.0 لتر خليط من 0.10 مول H_2 ، و0.10 مــول I_2 ، و 0.74 مول من HI في حالة اتــزان عنــد درجــة 425 م° . فــإذا أضيف إلى هذا النظام المتوازن 0.50 مــول مــن HI فمــاهي تركــيز كل من H_2، I_2، HI عند الاتزان في الحالة الثانية .

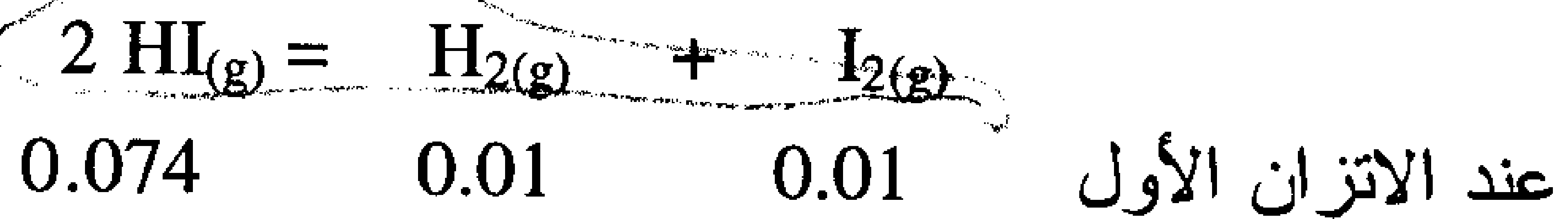
الحــــل :

أولا نحسب تركيز كل الغازات في الوعاء الذي سعته 10 لتر فيكون :

تركيز$[H_2]$ = $[I_2]$ = $\frac{0.10 \text{ مول}}{10 \text{ لتر}} = 0.01$ مول/لتر .

وتركيز$[HI]$ = $\frac{0.74 \text{ مول}}{10 \text{ لتر}} = 0.074$ مول/لتر .

إن اتزان النظام في الحالة الأولى يكون على الصورة التالية :



$$2\,HI_{(g)} = H_{2(g)} + I_{2(g)}$$

عند الاتزان الأول 0.074 0.01 0.01

ومنها نحسب K_c لهذا النظام عند هذه التركيز .

$$K_c = \frac{(0.01)(0.01)}{(0.074)^2} = 1.821\times10^{-2}$$

وعند إضافة كمية جديدة من HI يصبح عدد المولات كما يلي :

عدد مولات HI = 0.74 + 0.5 = 1.24 مول

وتركيزها الجديد = $\frac{1.24 \text{ مول}}{10 \text{ لتر}} = 0.124$ مول/لتر .

وعند زيادة تركيز HI فإن النظام سوف تحدث فيه عملية انزياح وعــدم اســتقرار الأمر الذي يؤدي إلى تفكك HI إلى H_2 ، I_2 ويستتب الاتزان من جديــد وبذلــك تصبح التركيز الجديدة كما يلي :

$[HI] = 0.124 - 2x$

$[H_2] = [I_2] = 0.01 + x$

إن قيمة K_c هي نفسها في الحالتين لعدم تغير درجة الحرارة .

∴ نعوض في معادلة ثابت الاتزان التالية لإيجاد قيمة x .

$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2}$$

$$1.82\times10^{-2} = \frac{(0.01+x)(0.01+x)}{(0.124-2x)^2}$$

بأخذ الجذر التربيعي لطرفي المعادلة وبعد حل المعادلة الناتجة نجد :

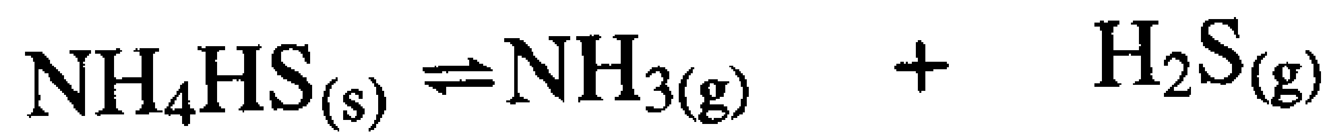
$$0.135 = \frac{0.01 + x}{0.124 - 2x} \quad \Rightarrow \quad x = 0.0053$$

∴ تركيز الاتزان الجديدة هي كالآتي :

$[HI] = 0.124 - 2x = 0.124 - 0.0106 = 0.1134\ M$

$[H_2] = [I_2] = 0.01 + x = 0.01 + 0.0053 = 0.0153\ M$

20- وضـــــــع ملـــح صلب من $NH_4HS_{(s)}$ في وعاء وتحلـــل بـــالحرارة إلـــى $NH_{3(g)}$ ، $H_2S_{(g)}$ على صورة النظام المتزن التالي :



$$NH_4HS_{(s)} \rightleftharpoons NH_{3(g)} + H_2S_{(g)}$$

ونتج عنه ضغط كلي مقداره 0.659 جو (atm) . فإذا أضيفت كمية مـــــن NH_3 إلى الخليط يصبح الضغط الكلي للخليط عند الاتـــزان مســاويا 1.250 جو (atm) . كم يكون الضغط الجزئي الجديد لغاز H_2S عند الاتزان ؟

الحـــــل :



$$NH_4HS_{(s)} \rightleftharpoons NH_{3(g)} + H_2S_{(g)}$$

$$K_p = (P_{NH_3})(P_{H_2S})$$

الضغط الكلي في الحالة الأولى = مجموع الضغوط الجزئية للغازات فقط في الخليط وتكون قيمة كل منها متناسبة مع عدد مولاتها في الخليط .

∴ الضغط الجزئي atm $P_{NH_3} = P_{H_2S} = \frac{0.659}{2} = 0.3295$

وبالتعويض نجد قيمة K_p ∴ $K_p = (0.3295)(0.3295) = 0.1286$

عندما يتغير الضغط الكلي نتيجة لزيادة ضغط NH_3 الناجم عن إضافتها، فـــإن:

الضغط الناجم عن زيادة الأمونيا NH_3 = 1.250 − 0.659 = 0.591 جو

وعليه يصبح : ضغط الأمونيا الجديد 0.9205 = 0.3295 + 0.5910 جو .

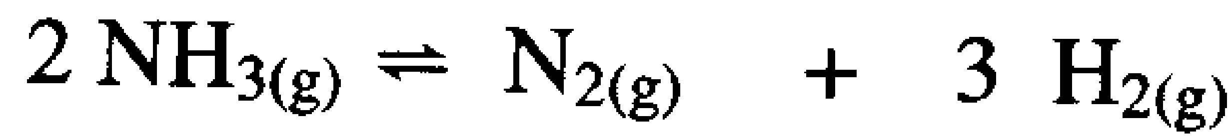
و يحافظ النظام على قيمة ثابت الاتزان لأن درجة الحرارة لم تتغير .

∴ بالتعويض في معادلة ثابت الاتزان نوجد قيمة الضغط الجديد الناتج بافتراض

أن $x = P_{H_2S}$ ، و نجد :

$$0.1286 = (0.9052)(x) \quad \Rightarrow \quad x = \frac{0.1286}{0.9205} = 0.1397 \quad atm$$

21- نظام كيميائي متزن على صورة :



$$2\,NH_{3(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 3\,H_{2(g)}$$

في بداية التفاعل وضع 0.01 مول من الأمونيا في وعاء ســعته 1.0 لــتر وبعد حدوث الاتزان نتج 0.056 جرام من $N_{2(g)}$. احسب تركــيز كــل من N_2 , H_2 , NH_3 عند الاتزان واحسب K_C . إذا حــدث الاتــزان عنــد درجة حرارة 100°C ، فما هي قيمة K_P ؟

الحـــل : لكي نحسب قيمة K_C نعوض في العلاقة :

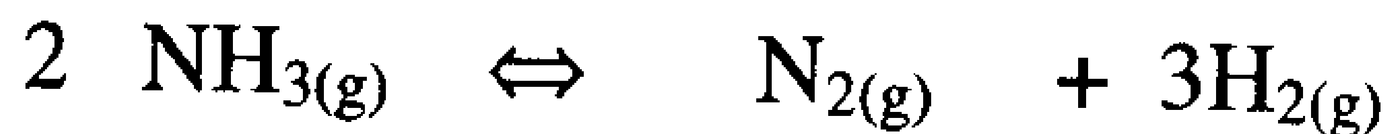
$$K_c = \frac{[N_2][H_2]^3}{[NH_3]^2} \quad .... \quad (1)$$

وعليه يجب أن نحسب التركيز عند الاتزان وحيث إن وزن النيتروجين الناتج عنــد الاتزان معلوم ، ∴ نوجد عدد المولات ثم نحسب التركيز .

عدد مولات (N_2) عند الاتزان = $\frac{0.056 \text{ جرام}}{28 \ \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}}$ = 0.002 مول

التركيز = $\frac{0.002 \text{ مول}}{1.0 \text{ لتر}}$ = 0.002 مول

ونلخص الموقف في الآتي :



$$2\ NH_{3(g)} \Leftrightarrow N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$$

بداية التفاعل $t = 0$	0.01	0	0
Δ	- 2 x	+x	+3x
عند الاتزان at eq.	0.01 - 2 x	+x	+ 3 x

وحيث إن قيمة x = تركيز N_2 في الوعاء عند الاتزان

$\therefore$	0.01 - 0.002 × 2	0.002	3 (0.002)
التركيز عند الاتزان	0.006	0.002	0.006

نعوض في العلاقة (1) :

$$K_c = \frac{[0.002][0.006]^3}{[0.006]^2} = 1.2\times10^{-5}$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad \Delta n = 4 - 2 = 2$$

$$T = 273 + 100$$

$$K_p = 1.2\times10^{-5}(0.0821\times373.15)^2 = 1125.34\times10^{-5}$$

22- إذا تفاعل 0.5 مول من الهيدروجين H_2 مع 127.0 جرام من اليود I_2 عند 448 م° في وعاء سعته 2.64 جالون (سبق تفريغه) وعند هذه الدرجة كان ثابت الاتزان $K_C = 50$. احسب :

1) قيمة ثابت الاتزان K_P . 2) الضغط الكلي في الوعاء .

3) عدد مولات I_2 غير المتفاعلة عند الاتزان .

4) الضغط الجزئي لكل مكونات الخليط عند الاتزان .

الحـــــل :

نقوم أولا بإجراء التحويلات المناسبة

عدد مولات (I_2) = $\dfrac{127.0 \text{ جرام}}{254.0 \ \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.5$ مول

حجم الوعاء = 2.64 جالون × $\frac{3.79 \text{ لتر}}{\text{جالون}}$ = 10.0 لتر

درجة الحرارة $T = 273 + 448 \quad C \quad = 721 \quad K$

معادلة التفاعل تكون على الصورة التالية :



$$2 \quad H_{2(g)} \quad + \quad I_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \quad HI_{(g)}$$

1) لإيجاد قيمة K_p نعوض في العلاقة :

$$K_P = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \Rightarrow \quad \Delta n = 2 - 2 = 0$$

حيث أن

$$K_P = K_c = 50 \qquad \therefore$$

2) لإيجاد الضغط الكلي للخليط : $P V = n R T$

$$\therefore P_t \times 10 \, L = 1.0 \, mol \times 0.0821 \frac{atm.L}{mol.K} \times \; 721 K$$

$$P_t = \frac{1.0 \times 0.0821 \times 721}{10} = 5.92 \quad atm.$$

3) لحساب عدد مولات I_2 غير المتفاعلة نجد :

	$H_{2(g)}$	+ $I_{2(g)}$ ⇌	$2 HI_{(g)}$	
$t = 0$	0.5	0.5	0	بداية التفاعل
Δ	-x	-x	+2x	
at eq.	0.5 -x	0.5-x	2x	عند الاتزان

$$K_c = \frac{(2x)^2}{(0.5 - x)^2} = 50 \qquad \therefore 707 = \frac{2x}{0.5 - x}$$

بأخذ الجذر التربيعي لطرفي المعادلة :H_2

$$7.07 = \frac{2x}{0.5 - x} \quad \Rightarrow \quad x = \frac{3.535}{0.07} = 0.389$$

∴عدد مولات I_2 المتبقية (غير المتفاعلة) عند الاتزان :

$0.5 - x = 0.5 - 0.389 = 0.11 \quad mol$

عدد المولات عند الاتزان :

$H_2 = I_2 = 0.11 \quad mol$

$$HI = 2x = 2 \times 0.389 = 0.778 \quad mol$$

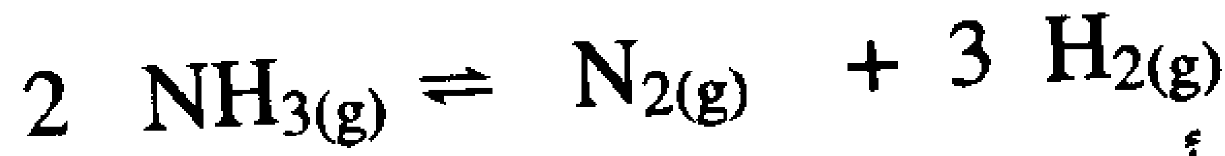
وحيث إن الضغط الكلي للخليط = 5.92 (atm) فإن الضغوط الجزئية تتوزع بنسبة عدد مولاتها ، ونجد بالحساب أن :

$$P_{H_2} = P_{I_2} = \frac{0.11}{1.0} \times 5.92 = 0.65 \quad atm$$

$$P_{HI} = \frac{0.778}{1.0} \times 5.92 = 4.6 \quad atm$$

23- وضع 3.4 جرام من غاز الأمونيا (NH_3) في وعاء سعته 1.0 لتر عند درجة حرارة قدرها 100 م° ، بفرض أنه لا يحدث تفكك .

أ-احسب الضغط داخل الوعاء للخليط معبراً عنه بواحدة (KPa) . إذا تغيرت درجة الحرارة وحدث تفكك لغاز الأمونيا طبقاً للمعادلة التالية :



$$2\ NH_{3(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)}$$

وعند الاتزان وجد أن غاز النيتروجين يزن 0.84 جرام .

ب- احسب درجة الحرارة (معبراً عنها بالدرجة المئوية) التي يحدث عندها التفكك إذا علم أن $K_p = 1.197$.

الحـــل :

أ- قبل التفكك

$$n = \frac{m}{M} = \frac{3.4}{17} = 0.2 \quad mol(NH_3)$$

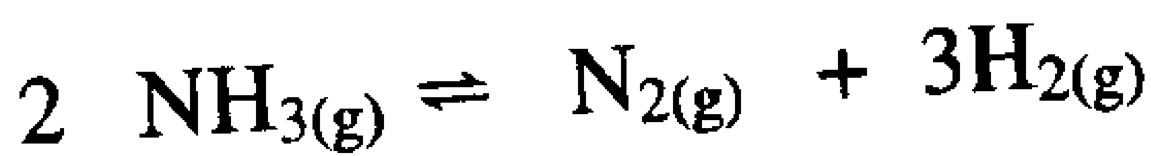
ونعوض في القانون العام للغازات : $PV = nRT$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0.2 mol \times 0.0821 \frac{atm L}{mol K} \times 373 K}{1.0 \quad L} = 6.12 \quad atm$$

$$= 6.12\ atm \times 101.5 \frac{KPa}{atm} = 622 \quad KPa$$

ب- (i) عدد مولات

$$N_2 = \frac{0.84 \text{ جرام}}{28 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.03 \text{ مول} = x$$



$$2\ NH_{3(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$$

بداية التفاعل	0	0	0.2	t=0
التغير	+3x	+x	-2x	Δ
عند الاتزان	3x	x	0.2 -2x	at equi
عند الاتزان	0.09	0.03	0.2 – 0.06	
	0.09	0.03	0.14	

عدد المولات الكلية = $0.14 + 0.03 + 0.09 = 0.26$ مول

(ii) حيث إن حجم الوعاء = 1.0 لتر ، فإن :

∴ تركيز

$[N_2] = 0.03$ mol/L

$[H_2] = 0.09$ mol / L

$[NH_3] = 0.14$ mol/ L

$$\therefore \quad K_c = \frac{(0.03)(0.09)^3}{(0.14)^2} = 1.12 \times 10^{-3}$$

(iii) درجة الحرارة التي يحدث عندها التفكك تحسب كما يلي :

$$K_P = K_c(RT)^{\Delta n_g} \quad \Rightarrow \quad \Delta n_g = 4 - 2 = 2$$

$$1.197 = 1.12 \times 10^{-3}(0.0821 \times T)^2$$

$$T = 398.19 \quad K \quad \Rightarrow \quad t = 125 \quad ^{\circ}C$$

24 – يتفكك رابع أكسيد النيتروجين طبقا للمعادلة التالية :



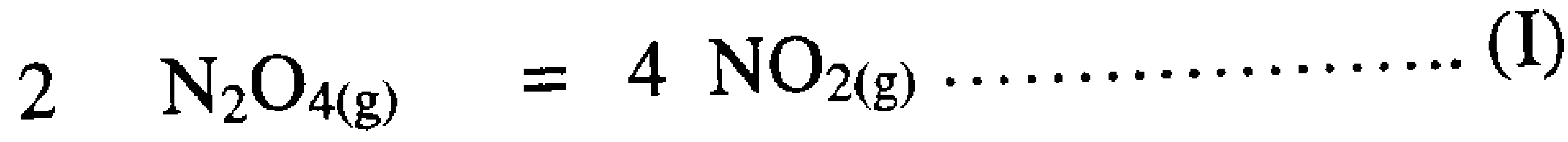
$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2\ NO_{2(g)}$$

عند درجة حرارة وضغط كلي قدره 10.0 جو (atm) ، كانت نسبة تفكك غـاز $N_2O_{4(g)}$تساوي 40 % . وبفرض أن حجم الوعاء يساوي 1 لتر .

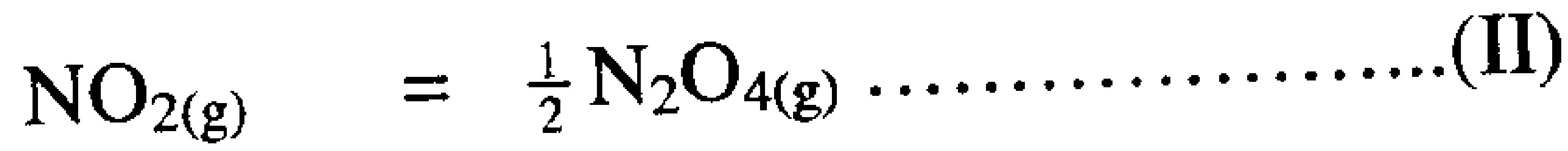
1) احسب K_p لهذا النظام .

2) إذا كانت $K_C = 0.3$ ، فاحسب درجة الحـــرارة معــبراً عنـــها بسـلم الدرجات المئوية التي يحدث عندها التفكك .

3) إذا كتب تفاعل النظام المتزن على إحدى الصورتين التاليتين :



$$2\ N_2O_{4(g)} = 4\ NO_{2(g)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (I)$$



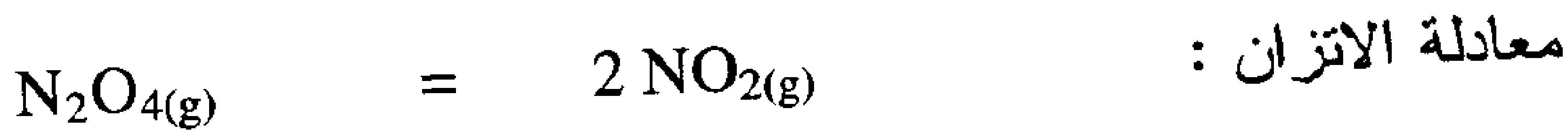
$$NO_{2(g)} = \tfrac{1}{2} N_2O_{4(g)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (II)$$

فاحسب قيمة K_C في كلتا الحالتين .

الحـــــل :

1) نفرض أن مقدار ما يتفكك = ∝

معادلة الاتزان :



$$N_2O_{4(g)} = 2\ NO_{2(g)}$$

بداية التفاعل	$t = 0$	1.0	0
	Δ	$-x$	$+2x$
عند الاتزان	at eq.	$1-x$	$2x$
الكسر المولي		$\frac{1-x}{1+x}$	$\frac{2x}{1+x}$
المولات الكلية		$n_t = 1-x$	$+ 2x = 1+x$
الضغط الجزئي		$\frac{1-x}{1+x} P_t$	$\frac{2x}{1+x} P_t$

$Pt = 10\ atm$ ض ج $= 10\ atm \times \frac{40}{100} = 4$

$$K_P = \frac{(P_{NO_2})}{(P_{N_2O_4})} = \frac{(P_t \frac{2\alpha}{1-\alpha})^2}{(P_t \frac{1-\alpha}{1+\alpha})} = \frac{P_t.4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)}$$

$$K_P = \frac{P_t 4\alpha^2}{(1-\alpha^2)} = \frac{10\times4\times16}{1-0.16} = 7.62$$

$$\Delta n_g = 2-1 = 1$$

$$K_P = K_c(RT)^{\Delta n_g}$$

$$7.62 = 0.3(0.0821\times T)$$

$$T = \frac{7.62}{0.3\times0.0821} = 309.76 \quad K$$

(2

$$t \quad ^\circ C = 309.76 - 273 = 36.76 \quad ^\circ C$$

$k_c^{'} = (k_c)^2 = (0.3)^2 = 0.09$.................(I)الحالة الأولى

$k_c^{''} = \sqrt{\frac{1}{k_c}} = \sqrt{\frac{1}{0.3}} = 1.823$......................(II)الحالة الثانية

25 – تفكك (تحلل) 6.8 جرام من غاز الأمونيا NH_3 طبقاً للمعادلة التالية :



$$2 \quad NH_{3(g)} \rightleftharpoons \quad N_{2(g)} \quad + \quad 3 \quad H_{2(g)}$$

عند درجة حرارة معينة وضغط كلي قدره 10.0 جو كانت النسبة المئوية للتفكك 30% احسب :

1) ثابت الاتزان K_p .

2) اذا كان $K_c = 4.3 \times 10^{-3}$ ، فاحسب درجة الحرارة التي يحدث عندها التفكك بواحدة (°F) .

3) أوجد قيمة K_C للتفاعل اذا كتبت معادلته بالشكل .



$$NH_{3(g)} = \frac{1}{2} N_{2(g)} + 1\frac{1}{2}H_{2(g)}$$

الحـــل :

1) من قانون دالتون نجد :

$$P_t = P_{NH_3} + P_{N_2} + P_{H_2}$$

$$P_{NH_3} = 10 \text{ atm} \times \frac{30}{100} = 3.0 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} + P_{H_2} = 10 \text{ atm} - 3.0 \text{ atm} = 7.0 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = 7.0 \text{ atm} \times \frac{1}{4} = 1.75 \text{ atm}$$

$$P_{H_2} = 7.0 \text{ atm} \times \frac{3}{4} = 5.25 \text{ atm}$$

لإيجاد قيمة K_p نعوض في العلاقة :

$$K_P = \frac{(P_{N_2})(P_{H_2})^3}{(P_{NH_3})^2} = \frac{(1.75)(5.25)^3}{(3.0)^2} = 28.137$$

2) لإيجاد قيمة T نعوض في العلاقة :

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n_g} \Rightarrow \Delta n_g = (1+3) - 2 = 2$$

$$28.137 = 4.5 \times 10^{-3}(0.082 \times T)^2$$

$$28.137 = 3.033 \times 10^{-5} T^2$$

$$T^2 = \frac{28.137}{3.033 \times 10^{-5}} = 927695.35 \Rightarrow T = \sqrt{92769535} = 965.24K$$

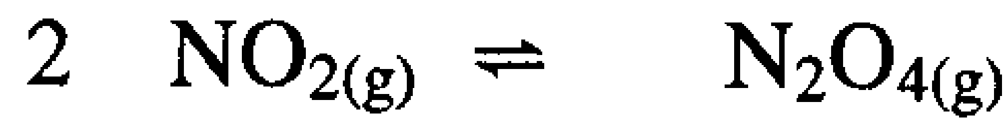
$$t \ ^\circ C = 965.24 - 273 = 690 \ ^\circ C$$

ولإيجاد القيمة على مقياس F نعوض في العلاقة :

$$t \ ^\circ F = \frac{9}{5} t \ ^\circ C + 32 = \frac{9}{5} \times 690 + 32 = 1274 \ ^\circ F$$

(3 $K'C = \sqrt{Kc} = 6.55\times10^{-2}$

26) لديك التفاعل المتزن التالي :



$$2\ NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$$

حيث (Kp = 7.13) عند درجة الحرارة 25 م°. احسب ΔG° لـــهذا التفــاعل بالكيلوجول .

الحــــل :

باستخدام العلاقة $\Delta G^\circ = -R\ T\ \ln K_P$

نستطيع أن نجد قيمة ΔG° بتطبيق العلاقة مباشرة :

ثابت الغاز $R = 8.314\ J.\ mole^{-1}\ K^{-1}$

$$T = 273 + 25 = 298K$$

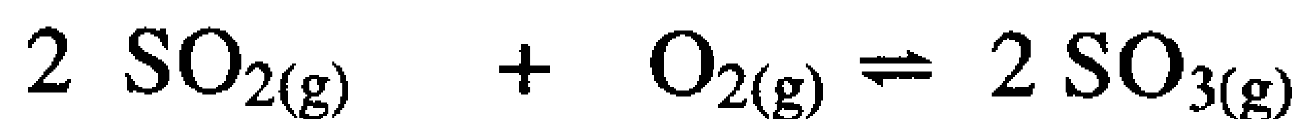
نعوض في العلاقة

$$\Delta G^\circ = -(8.314\frac{J}{mol.K}\times 298K)\ \ln 7.13$$

$$= -4832.8\quad J/mol$$

$$= -4832.8\quad J\times\left(\frac{1\quad KJ}{1000\ J}\right) = -4.870\quad KJ/mol$$

27) تفاعل متزن على صورة :



$$2\ SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ SO_{3(g)}$$

إذا علم أن ΔG° عنـــد الدرجـــة 727 م° تســاوي (-10.36 kJ/mol) ،

فما قيمة ثابت الاتزان لهذا التفاعل K_p عند درجة الحرارة نفسها .

الحــــل :

$$\Delta G^\circ = -RT \quad \ln \ KP$$

$$-10.36 \times 10^3 J/mol = -(8.314 \frac{J}{mol.K}) \times (1000\,K) \quad \ln \ K_p$$

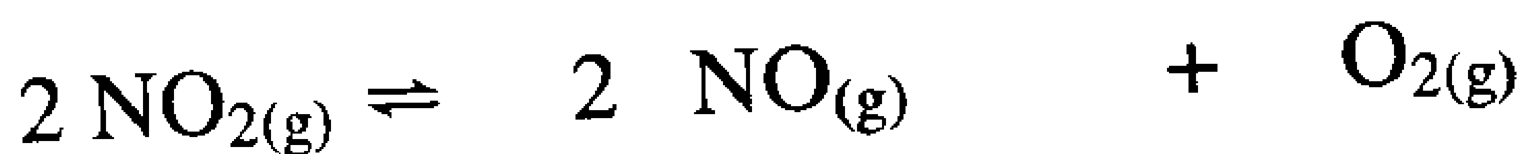
$$10360 \quad \cancel{J}/\cancel{m}ol = -(8314 \frac{\cancel{J}}{\cancel{m}ol}) \quad \ln K_p$$

$$\ln K_p = \frac{10360}{8314} = 1.246$$

$$K_p = anti \ \ \log \frac{1.246}{2.303} = anti \ \ \log \ \ 0.541$$

$$K_p = 3.47$$

28) وضعت كمية من غاز NO_2 في وعـــاء عنـــد ضغـــط قـــدره (.0 atm
ودرجة حرارة T كلفـــــــن . وبعد أن وصل التفاعل إلى حالة الاتزان و
أن الضغط الكلي يساوي (1.4 atm)، فإذا كان التفاعل قد تم وفق المعادلة :



$$2\,NO_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,NO_{(g)} + O_{2(g)}$$

احسب مايلي :

1) قيمة ثابت الاتزان K_p عند الدرجة T .

2) احسب درجة الحرارة (بواحدة F°) التي تم عندها الاتـــزان إذا علمـ
أن ($K_c = 0.075$) .

3) أوجد قيمة طاقة جيبس القياسية (ΔG°) لهذا التفاعل .

4) حدد جهة انزياح التفاعل المتوازن السابق :

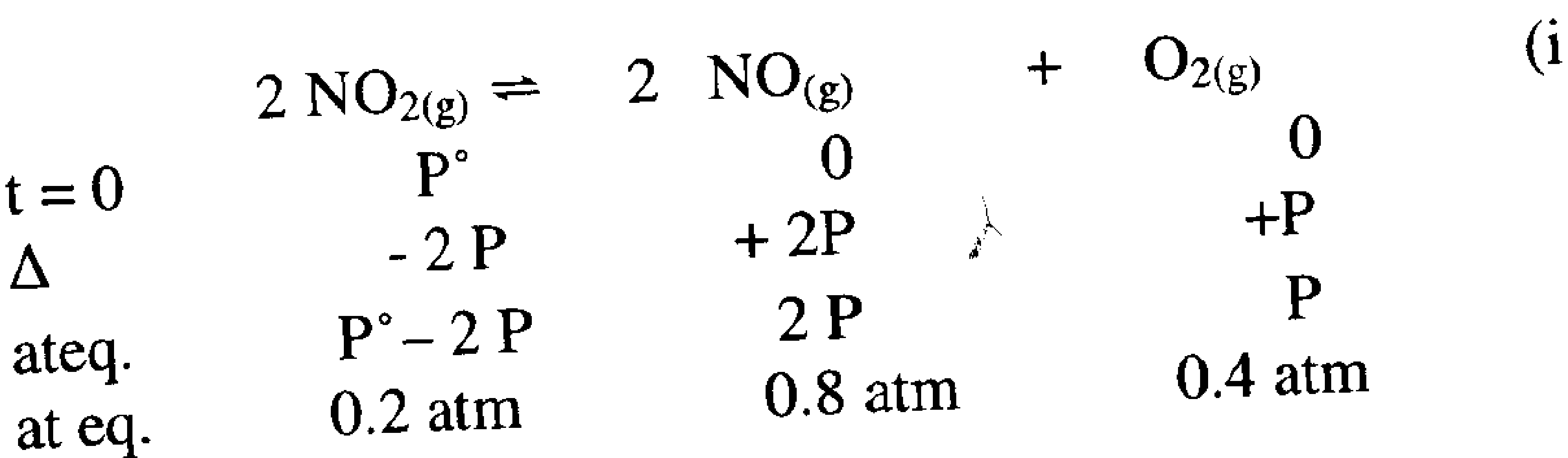
آ) عند زيادة الضغط الكلي المطبق على النظام .

ب) عند إضافة كمية من الأكسجين للتفاعل الكيميائي المتزن .

5) إذا كانت قيمة ($\Delta H_r^\circ = 114.1\ KJ$) للتفـــاعل الســـابق فاحســب قيمـ
ΔE_r° التي تمثل كمية الحرارة تحت حجم ثابت .

الحـــل :

(i



	$2\,NO_{2(g)}$ ⇌	$2\,NO_{(g)}$ +	$O_{2(g)}$
t = 0	P°	0	0
Δ	$-2P$	$+2P$	$+P$
ateq.	$P^\circ - 2P$	$2P$	P
at eq.	0.2 atm	0.8 atm	0.4 atm

حيث تم حساب الضغط عند الاتزان من قانون دالتون :

الضغط الكلي = مجموع الضغوط الجزئية

$$P_t = (P^\circ - 2P) + 2P + P$$

$$P_t = P^\circ + P = 1.40 \quad atm \Rightarrow P = 1.40 - 1.0 = 0.4 \quad atm$$

$$K_P = \frac{(P_{O_2})(P_{NO})^2}{(P_{NO_2})^2} = \frac{(0.4)(0.8)^2}{(0.2)^2} = 6.40$$

ii) من العلاقة التالية نحسب درجة الحرارة :

$$K_P = K_c(RT)^{\Delta n_g} \Rightarrow \Delta n_g = 3 - 2 = 1$$

$$6.40 = 0.075(0.0821 \times T)^1$$

$$\therefore T = 1039.4 \quad K \Rightarrow t = 1039.4 - 273 = 766.4 \quad ^\circ C$$

iii) حساب طاقة جيبس القياسية :

$$\Delta G^\circ = -RT \ \ln \ K_P$$

$$= -(8.314)\ (1039.4)\quad \ln \ 6.4 = -16.041 \quad KJ/mol$$

iv) آ) زيادة الضغط الكلي : بما أن $\Delta n \rangle 0$

فالتفاعل ينزاح من اليمين إلى اليسار (أي إلى جهة المواد الأولية) .

ب) زيادة كمية الأكسجين إلى النظام المتزن تجعل التفاعل ينزاح من اليمين إلى اليسار (أي باتجاه اليسار).

v)

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_{gas} \ RT$$

$$114.1 \quad KJ = \Delta E + (1)\ (8.314) \times 10^{-3} \times 1039.4$$

$$\therefore \Delta E = 105.46 \quad KJ$$

29) إن قيمة ثابت الاتزان للتفاعل الكيميائي التالي عند الدرجة 460 م° تساوي



$$SO_{2(g)} + NO_{2(g)} \rightleftharpoons SO_{3(g)} + NO_{(g)} : K_C = 85$$

في بداية التفاعل وضع0.5 مول من كل من SO_2 , NO_2 في وعـــاء حجمـــه 1.0 لتر .

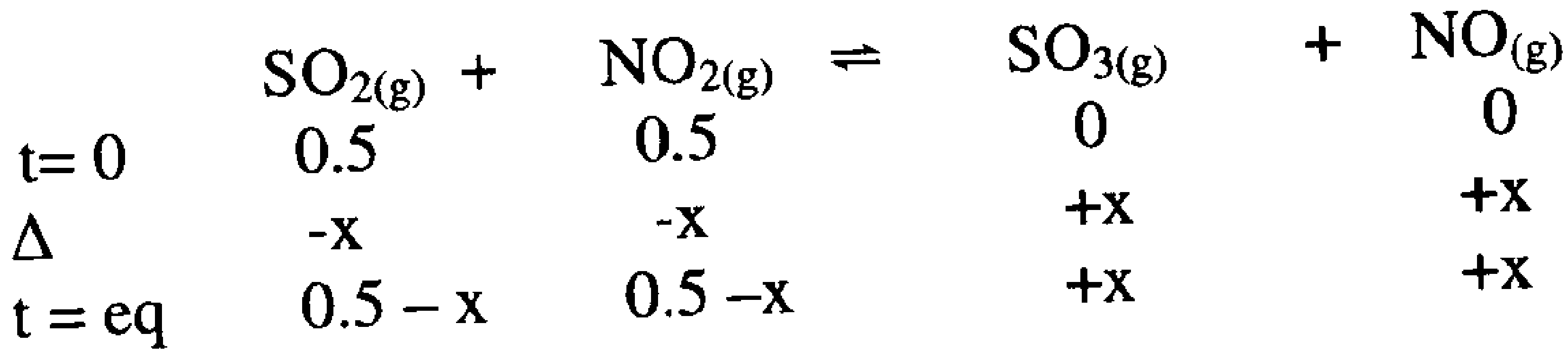
1) ما هو تركيز كل المواد عند الاتزان .

2) هل تزداد قيمة K_C أم تنقص أم لاتتغير إذا وضعنا الكميـــــات الموافقـــة لحالة الاتزان في وعاء حجمه 2.0 لتر بدلا من 1.0 لتر ولماذا .

3) أضفنا للنظام المتزن كمية من NO تساوي 0.155 mol (للحالة 1) ثم مالبث النظام أن أدركته حالة الاتزان ثانية عند الدرجة نفسها 460 م°

ما هو تركيز كل المواد عند الاتزان الجديد ؟

الحـــــل :



	$SO_{2(g)}$ +	$NO_{2(g)}$ ⇌	$SO_{3(g)}$ +	$NO_{(g)}$
t= 0	0.5	0.5	0	0
Δ	-x	-x	+x	+x
t = eq	0.5 – x	0.5 –x	+x	+x

وحيث أن الحجم = 1.0 لتر ∴ عدد المولات = التركيز .

بالتعويض في قانون ثابت الاتزان نجد :

1)

$$K_c = \frac{[SO_3][NO]}{[SO_2][NO_2]}$$

$$85.0 = \frac{(x)(x)}{(0.5-x)(0.5-x)} = \frac{x^2}{(0.5-x)^2}$$

و بأخذ الجذر التربيعي للطرفين :

$$9.22 = \frac{x}{0.5-x} \quad \Rightarrow \quad x = \frac{4.6}{10.22} = 0.45 \quad \text{mol}$$

∴ تركيز المواد عند الاتزان :



$$SO_2 + NO_2 \longrightarrow SO_3 + NO$$

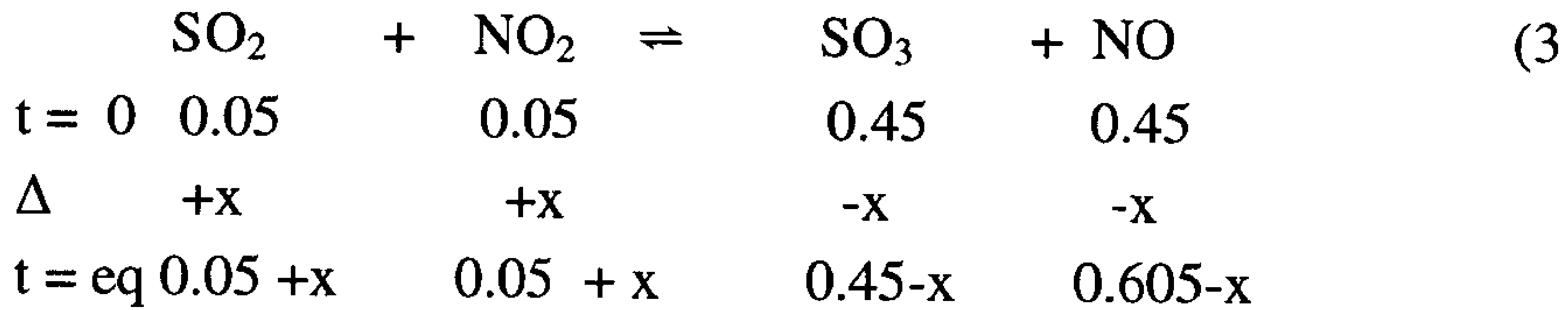
0.05 M 0.05 M 0.45 M 0.45 M

2) لاتتغير قيمة K_c إذا وضعت المواد كلها في وعاء حجمه 2.0 لـــتر لأن ثابت الاتزان يبقى ثابتا ولا تتغير قيمته وهو يتعلق بدرجة الحـــرارة فقــط

وكذلك لأن : عدد المولات الناتجة = عدد المولات المتفاعلة

∴ ليس للحجم تأثير على ثابت الاتزان .

3)



	SO_2	+ NO_2	⇌ SO_3	+ NO
t = 0	0.05	0.05	0.45	0.45
Δ	+x	+x	-x	-x
t = eq	0.05 +x	0.05 + x	0.45-x	0.605-x

$$K_c = \frac{(0.45 - x)(0.605 - x)}{(0.05 + x)(0.05 + x)} = 85$$

$$K_c = \frac{(90.45 - x)(0.605 - x)}{(0.05 + x)^2} = 85$$

$$0.273 - 0.45 - 0.605\ x + x^2 = 85\ (0.0025 + 0.1x + x^2)$$

$$x^2 - 1.055\ x + 0.2723 = 85\ x^2 + 8.5\ x + 0.213$$

$$84\ x^2 + 9.555\ x - 0.06 = 0$$

$$x^2 + 0.1138\ x - 7.14 \times 10^{-5} = 0$$

$x = 1.2 \times 10^{-3}$ mol ($x = - 0.1144$ مرفوض)

$[SO_2] = [NO_2] = 0.05 + x = 0.0512 \quad M$

$[SO_3] = [NO] = 0.45 - x = 0.449 \quad M \quad [V = 1.00\ L]$

30) وضع (15.3 gm) من غاز الأمونيا NH_3 في مفاعل درجة حرارته T مما أدى إلى تفككه إلى هيدروجين ونيتروجين وفق التفاعل :



$$2\ NH_{3(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)}$$

وجد أن كمية H_2 عند الاتزان تساوي (0.72 gm) احسب مايلي :

i) ثابت الاتزان K_p لهذا التفاعل عند الدرجة T ، إذا علمت أن الضغط الكلي للمزيج المتفاعل عند الاتزان يساوي ($P_t = 3.18$ atm) .

ii) أوجد درجة الحرارة التي تم عندها التفكك إذا علمت أنه عند درجة الحرارة ذاتها كانت قيمة : $K_c = 5.8 \times 10^{-5}$ (mol / L) .

iii) احسب قيمة تغير طاقة جيبس القياسية $\Delta G°$ لهذا التفاعل .

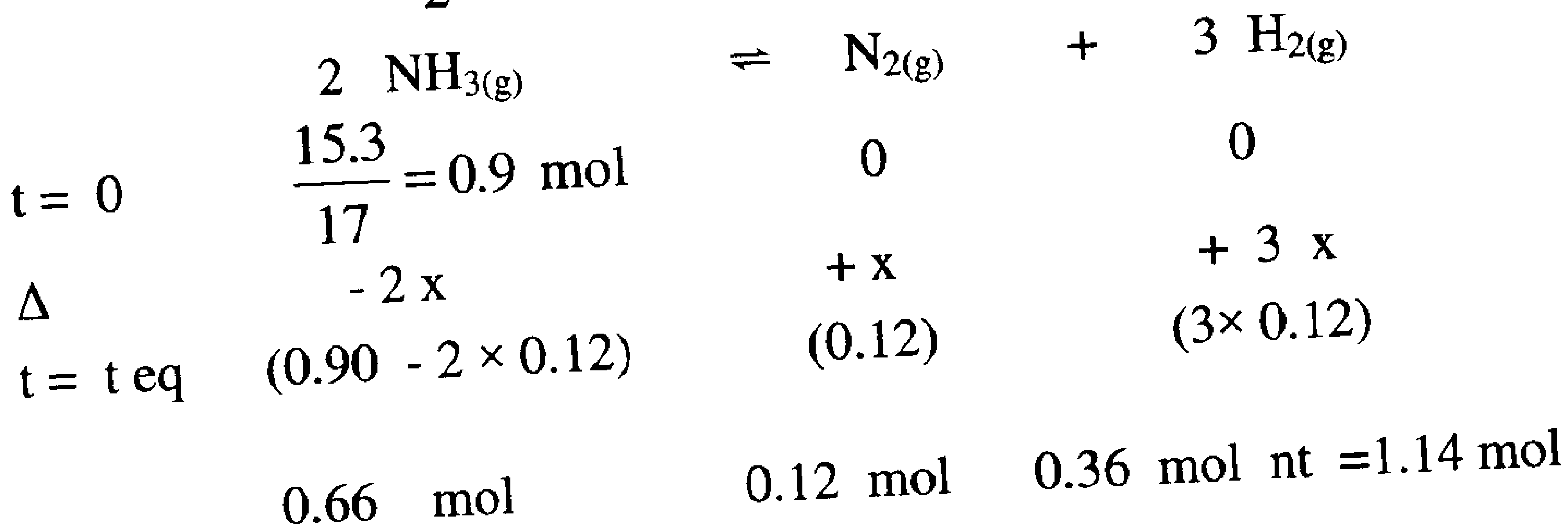
iv) حدد جهة انزياح التفاعل الكيميائي (يميناً أم يساراً) :

آ) إذا نقص الضغط الكلي عند الاتزان .

ب) إذا زاد تركيز الهيدروجين عند الاتزان .

v) إذا كانت ($\Delta H_r = 46$ KJ/mol) للتفاعل السابق فاحسب قيمة ΔE_r .

الحـــل :



(i $\frac{0.72}{2} = 0.36 = 3\ x \Rightarrow x = 0.12$ mol

	$2\ NH_{3(g)}$	$\rightleftharpoons\ N_{2(g)}$	$+\ 3\ H_{2(g)}$
t = 0	$\frac{15.3}{17} = 0.9$ mol	0	0
Δ	- 2 x	+ x	+ 3 x
t = t eq	(0.90 - 2 × 0.12)	(0.12)	(3× 0.12)
	0.66 mol	0.12 mol	0.36 mol nt =1.14 mol

الكسر المولي	$\frac{0.66}{1.14} = 0.579$	$\frac{0.12}{1.14} = 0.105$	$\frac{0.36}{1.14} = 0.316$
الضغط الجزئي	$0.579 \times P_t$	$0.05 \times P_t$	$0.32 \times P_t$
	1.841 atm	0.334 atm	1.004 atm

$$K_P = \frac{P_{H_2}^2 \times P_{N_2}}{P_{NH_3}^2} = \frac{(1)^3 \times (0.334)}{(1.84)^2} = 0.0997$$

(ii

$$K_P = K_c (RT)^{\Delta n} \Rightarrow \Delta n = 4 - 2 = 2$$

$$0.0997 = 5.8 \times 10^{-5} (0.0821 \times T)^2$$

$$T^2 = \frac{0.0997 \times 10^5}{5.8 (0.0821)^2} = 33256.67 \Rightarrow T = 576.6 \quad K$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P = -8.314 \times 576.6 \times \ln \ 0.0997 \quad \text{(iii}$$

$$= 11052.6 \ KJ$$ التفاعل غير تلقائي

(iv آ) إذا نقص الضغط الكلي عند الاتزان : فان التفــاعل يــنزاح مــن اليسار إلى اليمين أي باتجاه تشكيل المزيد من النواتج .

ب) إذا زاد تركيز الهيدروجين عند الاتزان فــإن التفــاعل يــنزاح مــن اليمين إلى اليسار أي باتجاه تشكيل المزيد من NH_3 .

(v

$$\Delta H_r = \Delta E_r + \Delta n_g . \ RT$$

$$46 = \Delta E_r + 2 \times (8.314 \times 10^{-3})(576.6)$$

$$\Delta E_r = 36.41 \quad KJ/mol$$

31) ليكن التفاعل المتوازن التالي :



$$2 \ SO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2 \ SO_{3(g)}$$

أوجد قيمة K_p للتفاعل إذا علمت أنه في البداية وضع SO_3 النقي فقط في وعــاء التفاعل ثم سخن إلى الدرجة T وكان الضغط الكلي 300 atm .

وجد عند الاتزان أن SO_3 يشكل 76.9% من الضغط الكلي . فإذا كــان

$K_C = 88.76\ (mol / L)$ لنفس التفاعل وعند الدرجة ذاتها ، فاحسب الدرجة التي ثم عندها الاتزان .

الحل :

$$2\ SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ SO_{3(g)}$$

$$K_P = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 . P_{O_2}}$$

$$P_{SO_3} = (\frac{76.9}{100})(300) = 230.7 \quad atm$$

$$P_{(SO_2+O_2)} = 300 - 230.7 = 69.3 \quad atm$$

$$P_{O_2} = (\tfrac{1}{3})(69.3) = 23.1 \quad atm$$

$$P_{SO_2} = (\tfrac{2}{3})(69.3) = 46.2 \quad atm$$

$$K_P = \frac{(230.7)^2}{(46.2)^2 (23.1)} = \frac{53222.49}{49305.56} = 1.079$$

$$K_c = K_P (\frac{1}{RT})^{\Delta n_g} \quad \Rightarrow \quad \Delta n_g = (2-3) = -1$$

$$K_c = K_P (\frac{1}{RT})^{-1} = K_P . RT$$

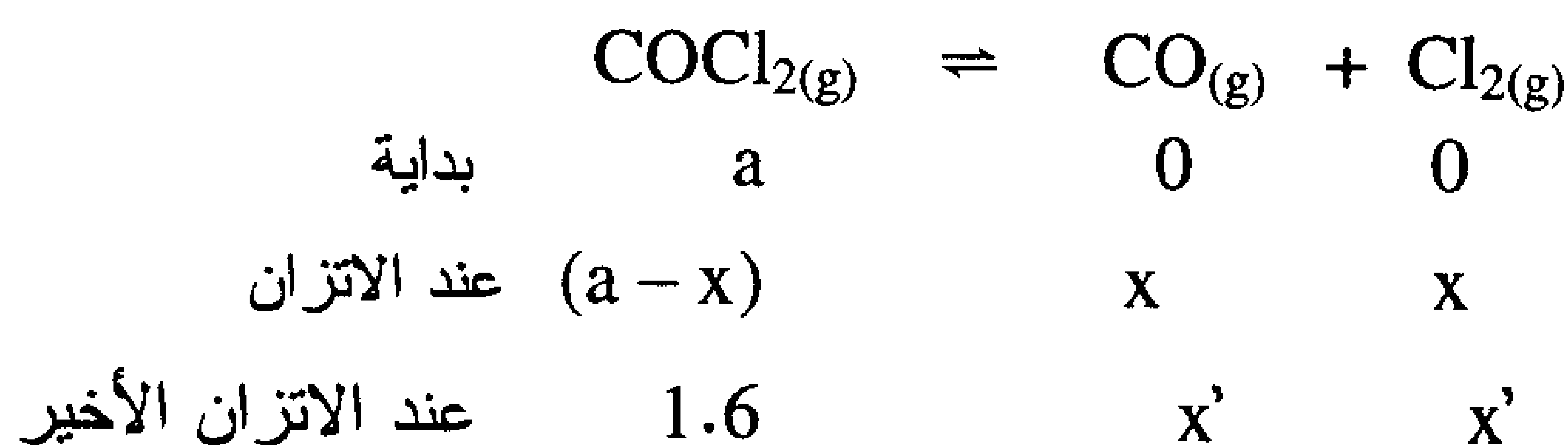
$$T = \frac{K_c}{K_P . R} = \frac{88.76}{(1.079)(0.082)} = 1003.18K$$

32) سخن غاز الفوسجين $(COCl_2)_g$ في وعاء حجمه 2L حتى تم التوصل إلى الاتزان الآتي

$$COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$$

فإذا كان تركيز غاز الفوسجين $(COCl_2)_g$ في الخليط المتزن (0.4mol/L) . وبعدها أضيف زيادة من غاز الفوسجين إلى وعاء التفاعل حتى وصل تركيزه عند الاتزان (0.6mol/L) بين كيف يتغير تركيزه $(CO)_g$, $Cl_{2(g)}$.

الحل :



	$COCl_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$CO_{(g)}$	+	$Cl_{2(g)}$
بداية	a		0		0
عند الاتزان	(a – x)		x		x
عند الاتزان الأخير	1.6		x'		x'

$$K_C = \frac{(x)(x)}{0.4} = \frac{(x')^2}{1.6}$$ للاتزان الأول

$$\frac{(x')^2}{(x)^2} = \frac{1.6}{0.4} = 4$$

$$\therefore \frac{x'}{x} = 2$$

$\therefore$ يتضاعف تركيز كل من $(Cl_2)_g$, $CO_{(g)}$ إلى x' من x

أي $2 = \frac{x'}{x}$

33) وضع في إناء حجمه 3 لتر (14.85 gm) من غاز الفوسجين ($COCl_2$) ثــم سخن الوعاء ومحتوياته إلى الدرجة T حتى استتب الاتزان التالي :



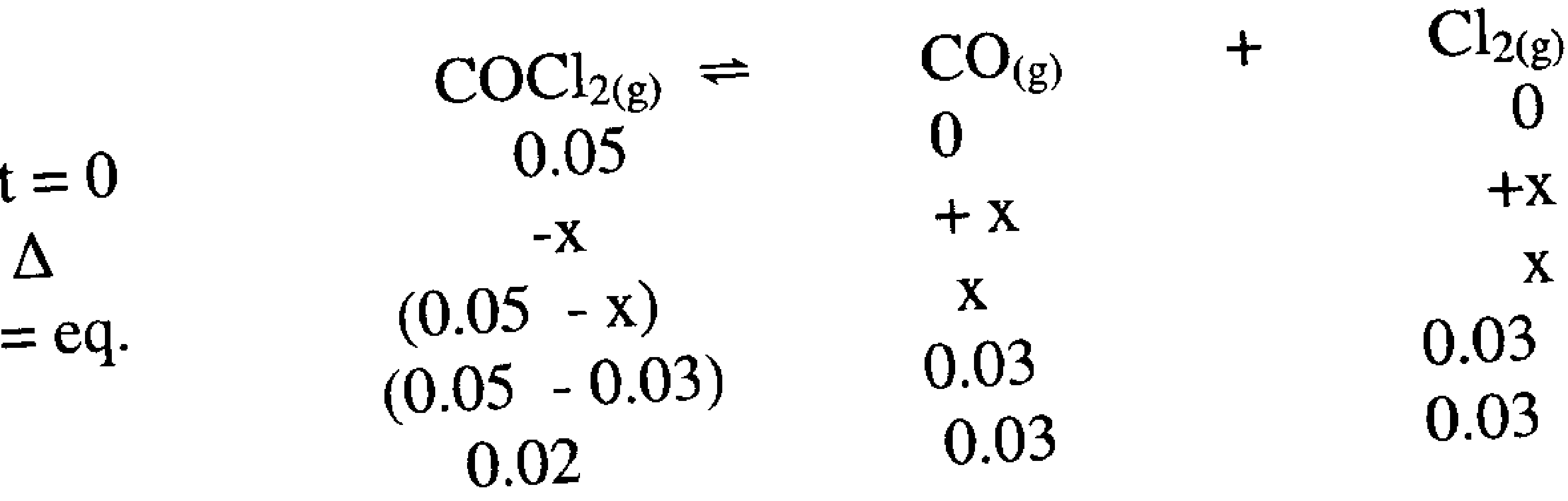
$$COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$$

بينت نتائج التحليل أنه يوجد عند الاتزان (6.39 gm) من الكلور . فإذا كان $Kp = 4.00$ لهذا التفاعل عند الدرجة T ، فاحسب الدرجة التي تم عندها التفكك

الحــــل :

$$COCl_2 = \frac{14.85}{99} = \frac{0.015}{3} = 0.05mol$$ التركيز

$$Cl_2 = \frac{6.39}{71} = \frac{0.09}{3} = 0.03mol$$ التركيز



	$COCl_{2(g)}$ ⇌	$CO_{(g)}$ +	$Cl_{2(g)}$
t = 0	0.05	0	0
Δ	-x	+ x	+x
= eq.	(0.05 - x)	x	x
	(0.05 - 0.03)	0.03	0.03
	0.02	0.03	0.03

$$K_c = \frac{[CO][Cl_2]}{[COCl_2]} = \frac{(0.03)(0.03)}{(0.02)} = 0.045$$

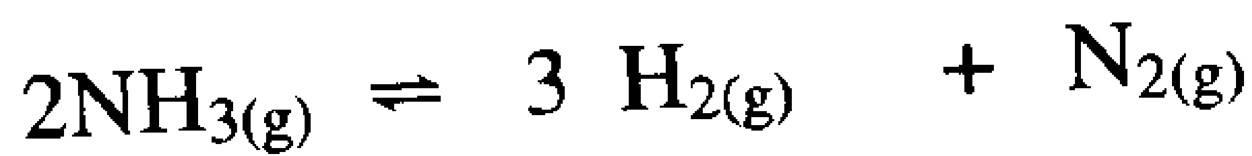
$$K_c = K_p(\frac{1}{RT})^{\Delta n_g} \quad ; \quad \Delta n_g = 2-1=1$$

$$K_c = K_P(\frac{1}{RT})^1 \Rightarrow \quad K_c.RT \quad = K_P$$

$$T = \frac{K_p}{K_c.R} = \frac{4.00}{(0.045)(0.0821)} = 1082.7 \ K$$

$$t = 809.7 \quad ^\circ C$$

34) ليكن التفاعل الكيميائي الغازي المتجانس والمتوازن التالي :



$$2NH_{3(g)} \rightleftharpoons 3 \ H_{2(g)} \quad + \ N_{2(g)}$$

فإذا علمت أنه في البدء وضع في وعاء تفاعلي حجمه 2 لتر عند الدرجة T (0.6 mol) من NH_3 مع (1.4 mol) من H_2 و (2.4 mol) من N_2 ، وأظهر التحليل أن عدد مولات الأمونيا عند الاتزان يساوي (1.2 mol) .

آ) احسب قيمة ثابت الاتزان K_C لهذا التفاعل .

ب) احسب درجة الحرارة T التي تم عندها الاتزان إذا علمت أن (Kp = 72) عند نفس الدرجة من الحرارة .

ج) احسب تغير طاقة جيبس القياسية ΔG° لهذا التفاعل عند الشروط المذكورة أعلاه .

د) حدد جهة انزياح التفاعل السابق من أجل الحالات التالية :

1) إذا زاد الضغط الكلي المطبق على النظام .

2) إذا أضيفت كمية من النيتروجين إلى التفاعل الكيميائي المتزن .

الحـــل : آ)

	$2\,NH_{3(g)}$ ⇌	$3\,H_{2(g)}$ +	$N_{2(g)}$
t = 0	0.6 mol	1.4	2.4
Δ	+2x	- 3 x	-x
at eq.	0.6 + 2x	1.4 – 3x	2.4 – x
x = 0.3	1.2	1.4 – 3x	2.4 – 0.3
	1.2	1.4 –3 x 0.3	2.4 – 0.3
التركيز عند الاتزان	$\frac{1.2}{2}$	$\frac{0.5}{2}$	$\frac{2.1}{2}$
(mol/L)	0.60	0.25	1.05

علما أن :

$$0.6 + 2\,x = 1.2$$

$$2\,x = 1.2 - 0.6 = 0.6$$

$$x = 0.6/2 = 0.3$$

$$K_c = \frac{[H_2]^3[N_2]}{[NH_3]^2} = \frac{(0.25)^3(1.05)}{(0.06)^2} = 0.0456$$

ب)

$$K_P = K_c(RT)^{\Delta n_g} \quad ; \quad \Delta n_g = 4 - 2 = 2$$

$$72 = (0.0456) \quad (0.0821\ .\ T)^2$$

$$T = 484.2 \quad K \quad \Rightarrow \quad t = 211.2 \quad ^\circ C$$

ج)

$$\Delta G^\circ = -RT\ \ln\ K_p = -(8.314)\ (484.2)\ (\ln 72)$$

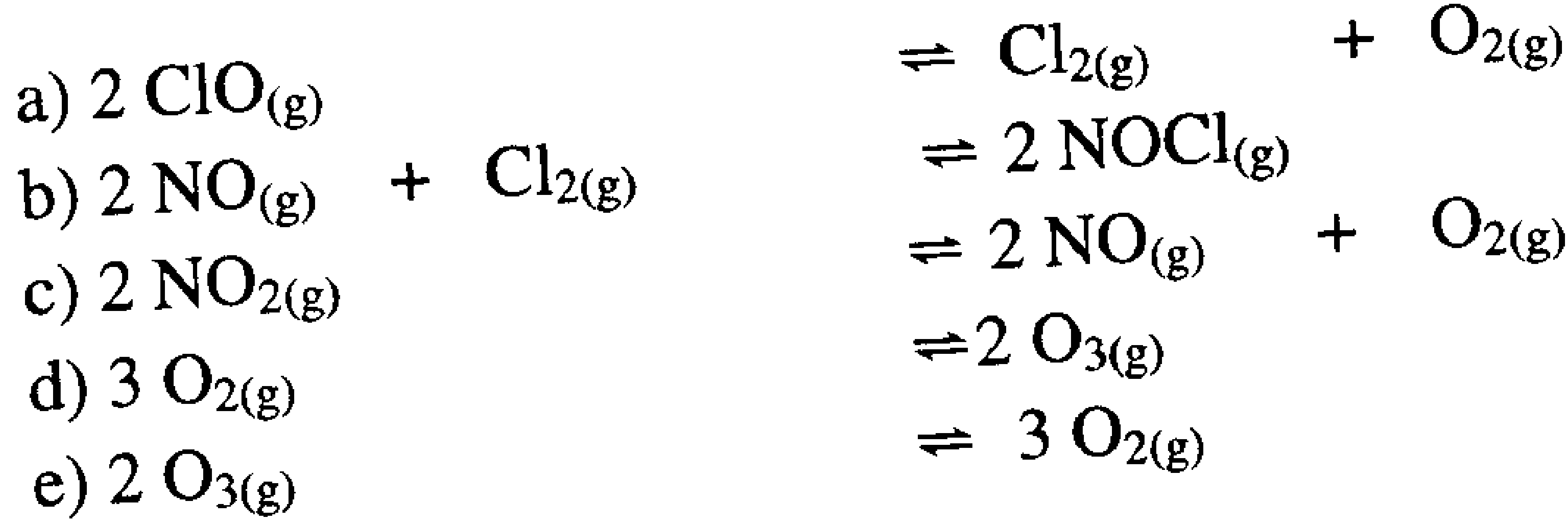
$$= -17.22 \quad KJ$$

د) 1) ينزاح التفاعل من اليمين إلى اليسار (باتجاه عدد المولات الأقل).

2) ينزاح التفاعل من اليمين إلى اليسار (لاستهلاك الزيادة من N_2).

مسائل غير محلولة في الاتزان الكيميائي

1- اكتب ثابت الاتزان K_c للتفاعلات التالية :



a) $2\,ClO_{(g)} \rightleftharpoons Cl_{2(g)} + O_{2(g)}$

b) $2\,NO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,NOCl_{(g)}$

c) $2\,NO_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,NO_{(g)} + O_{2(g)}$

d) $3\,O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,O_{3(g)}$

e) $2\,O_{3(g)} \rightleftharpoons 3\,O_{2(g)}$

ج :

$$a)K_c = \frac{[Cl_2]\,[O_2]}{[ClO]^2} \quad ; \quad b)\,K_c = \frac{[NOCl]^2}{[NO]^2\;[Cl_2]}$$

$$c)K_c = \frac{[NO]^2\;[O_2]}{[NO_2]^2} \quad ; \quad d)\,K_c = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3} \quad ; \quad e)\;K_c = \frac{[O_2]^3}{[O_3]^2}$$

2) اكتب ثابت الاتزان K_p للتفاعلات أعلاه في (b , c) :

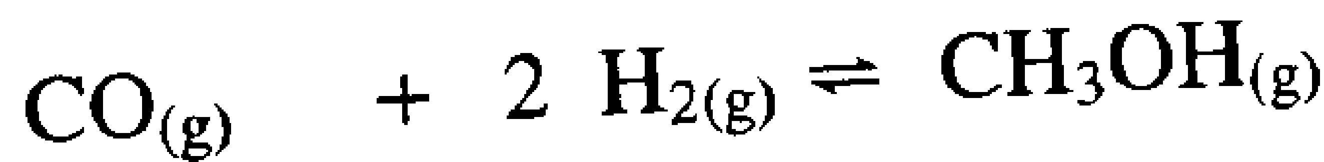
ج :

$$b)K_p = \frac{P^2_{NOCL}}{P^2_{NO}.P_{Cl2}} \quad , \quad c)K_p = \frac{P^2_{NO}.P_{O2}}{P^2_{NO2}}$$

3) وضح العلاقة الرياضية بين ثوابت الاتزان للتفاعلين (d , e) في السؤال الاول .

ج : أحدهما مقلوب الآخر وناتج ضربهما يساوي الواحد .

4) عند الدرجة $225\,^oC$ فإن $Kp = 6.3 \times 10^{-3}$ للتفاعل التالي :



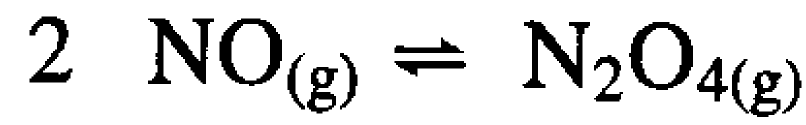
$$CO_{(g)} + 2\;H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)}$$

هل تتوقع أن يسير هذا التفاعل حتى التمام تقريبا ؟

ج : بالطبع لا ، لأن قيمة ثابت الاتزان أصغر من الواحد .

5) اكتب العلاقة بين K_p و K_c ، وما هو تعريف Δn_g .

6) اكتب ثابت الاتزان K_c و K_p للتفاعل التالي :



بين باستخدام واحدة (mol / L) للتركيز و atm للضغط الجزئي وبعملية اختصار الواحدات أن القيمة الوحيدة للثابت التي يمكن أن تستخدم في المعادلة (5) هي $(R = 0.0821 \frac{atm \cdot L}{mol \cdot K})$.

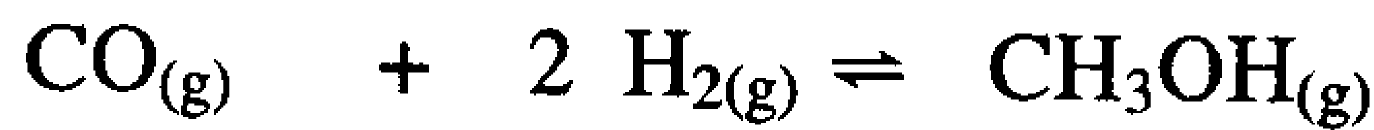
7) للتفاعل المتزن الأتي :



كان ثابت الاتزان (K_c) عند درجة حرارة ضعيفة = 4 فإذا كان التركيز الابتدائي لكل من $H_{2(g)}$ ، $H_2O_{(g)}$ هو 0.6 مول في وعاء حجمه .4 مول احسب تركيز كل من $(H_2)_g$ ، $(CO_2)_g$ عند الاتزان .

ج: تركيز كل من $(CO_2)_g$ ، $H_{2(g)}$ هو 0.4 مول .

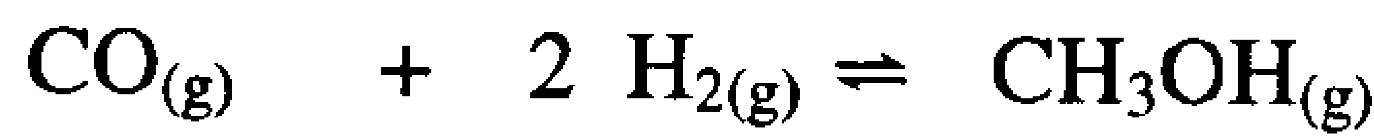
8) يساوي ثابت الاتزان K_p للتفاعل التالي 6.3 × 10-3 عند الدرجة $225\ ^oC$.



ما قيمة K_c عند هذه الدرجة من الحرارة ؟

ج : $K_c = 10.5$

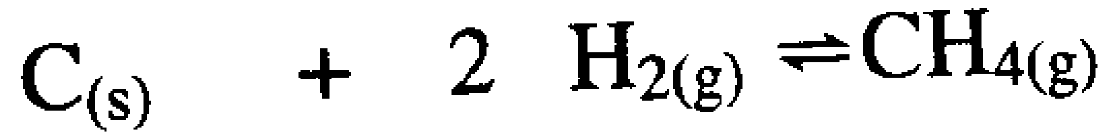
9) $K_c = 0.40$ للتفاعل التالي عند الدرجة $773\ ^oC$.



ما قيمة K_c عند هذه الدرجة من الحرارة ؟

ج : $K_p = 5.4 \times 10^{-5}$

10) تساوي طاقة جيبس القياسية (‎-50.745 KJ) لتفاعل تحويل الفحم إلى غاز الميثان (الغاز الطبيعي) .



$$C_{(s)} + 2\ H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)}$$

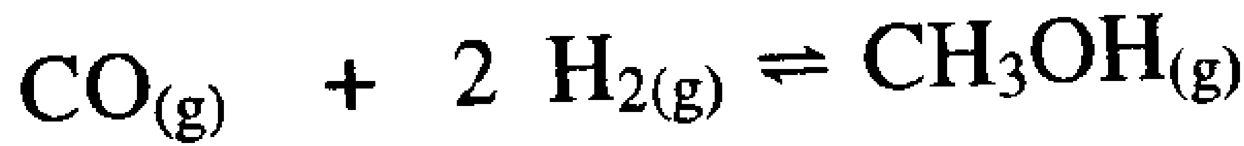
ما قيمة K_p لهذا التفاعل عند الدرجة $25\ ^oC$ ؟ هل تعد طريقة دراسة هذا التفاعل بحساب K_p مفيدة من أجل انتاج الغاز الطبيعي ؟ .

ج : $K_p = 8.0\times10^8$ نعم ، لأن التفاعل يسير حتى التمام تقريبا .

11) ما قيمة ثابت اتزان تفاعل له $(\Delta G' = 0)$ ؟

ج : $K = 1.00$

12) يعد الميثانول مصدر وقود هام ، ويمكن تصنيعه من غاز التصنيع (synthesis gas) (CO و H_2) . وفق التفاعل :

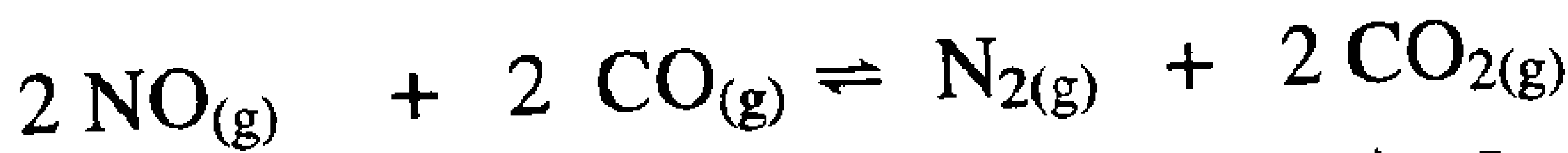


$$CO_{(g)} + 2\ H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)}$$

وله $K_p = 6.25\times10^{-3}$ عند الدرجة 500 K ، احسب $\Delta G'$ لهذا التفاعل .

ج : $\Delta G' = 21.067$ KJ /mol

13) احسب $\Delta G'$ للتفاعل التالي عند الدرجة $500\ ^oC$ واستخرج ما يلزمك من معلومات من الجداول الترموديناميكية المنشورة في الكتاب .

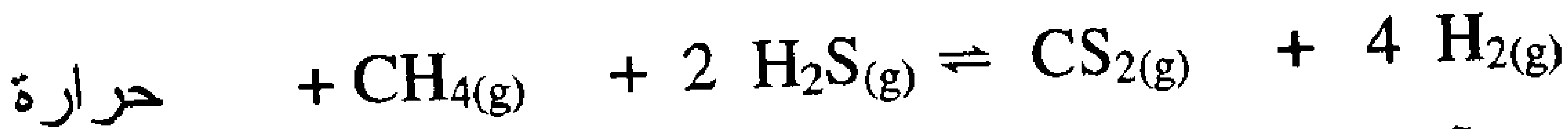


$$2\ NO_{(g)} + 2\ CO_{(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 2\ CO_{2(g)}$$

وما قيمة K_p لهذا التفاعل .

ج : $Kp = 1.22 \times 10^{40}$.

14) كيف يتأثر الاتزان التالي :



$$\text{حرارة} + CH_{4(g)} + 2\ H_2S_{(g)} \rightleftharpoons CS_{2(g)} + 4\ H_{2(g)}$$

آ) بإضافة CH_4 إلى وعاء التفاعل .

ب) بإضافة H_2 إلى وعاء التفاعل .

ج) بإزالة CS_2 من وعاء التفاعل ؟

د) بنقصان حجم وعاء التفاعل ؟

هـــ) بزيادة الحرارة ؟

15) وضع mol 0.5 من بروميد الهيدروجين HBr في وعاء سعته (1.00 لتر)، وسمح له بالتفكك عند درجة مرتفعة من الحرارة إلى مكوناته وفق التفاعل :

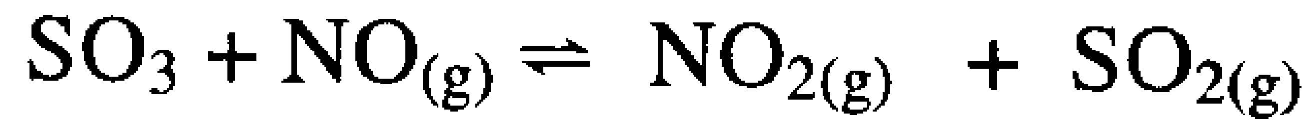


$$2HBr_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + Br_{2(g)}$$

وعند الاتزان قيس تركيز Br_2 فوجد أنه يساوي (0.130 M) ، ماقيمة K_c لهذا التفاعل عند تلك الدرجة من الحرارة ؟

ج : $K_c=0.293$.

16) تبلغ قيمة $(K_c = 0.500)$ للتفاعل التالي :



$$SO_3 + NO_{(g)} \rightleftharpoons NO_{2(g)} + SO_{2(g)}$$

عند درجة ما من الحرارة :

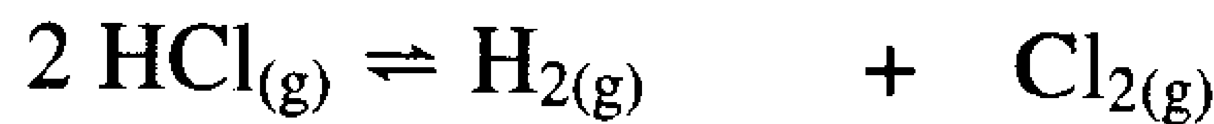
آ) تم وضع (0.300 مول) من SO_3 مع (0.300 مول) من NO في وعاء سعته 2 لتر وتفاعلت حتى استتب الاتزان . ماهو التركيز الاتزاني لكل غاز ؟ .

ب) تكرر التجربة عند نفس الشروط بوضع (1.00 مول) من SO_3 مع (0.200 مول) من NO ويسمح لها بالتفاعل والوصول إلى التوازن . ماهو تركيز NO_2 و SO_2 في هذه الحالة ؟ .

ج : آ) $[NO] = [SO_3] = 0.088\ M\ ; [NO_2] = [SO_2] = 0.0621\ M$

ب) $[NO_2] = [SO_2] = 0.0621\ M$.

17) يساوي ثابت التوازن $K_c = 3.2\times10^{-34}$ عند الدرجة 25 C للتفاعل التالي :

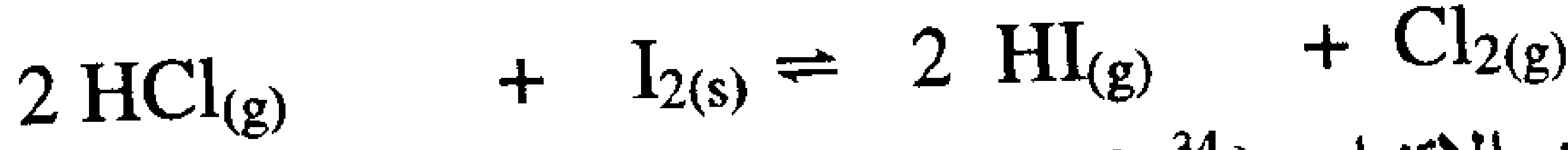


$$2\,HCl_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + Cl_{2(g)}$$

فإذا حوى وعاء التفاعل في البدء (2.00 مول/لتر) من HCl وسمح له بالتحلل حتى الوصول إلى التوازن ، فما هو تركيز كل من H_2 و Cl_2؟

ج : $[H_2] = [Cl_2] = 3.6\times10^{-17}$.

18) ليكن التفاعل غير المتجانس التالي :

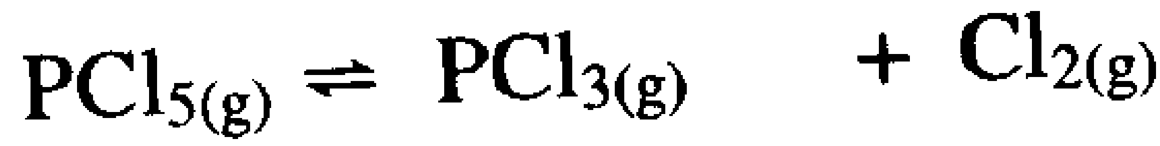


$$2\,HCl_{(g)} + I_{2(s)} \rightleftharpoons 2\,HI_{(g)} + Cl_{2(g)}$$

يساوي ثابت الاتزان ($K_c = 1.6\times10^{-34}$) عند الدرجة $25^\circ C$. افترض أنه وضع في البدء (1.00 مول) من كل من HCl و I_2 الصلب في وعاء سعته (1.00 لتر) . ماهو التركيز التوازني لكل من HI و Cl_2 في الوعاء ؟.

ج : $[Cl_2] = 3.4\times10^{-12}\,M$; $[HI] = 6.8\times10^{-12}\,M$

19) يساوي ثابت الاتزان $K_c = 0.33$ عند الدرجة $760^\circ C$ للتفاعل التالي :



$$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

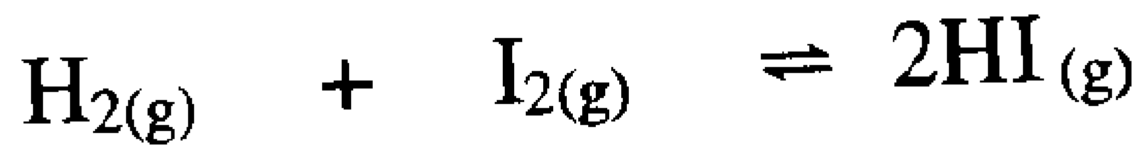
يحتوي وعاء التفاعل عند الاتزان على 1.29×10^{-3} مول/لتر من PCl_5 وعلى 1.87×10^{7} مول/لتر من Cl_2 . احسب التركيز التوازني لمادة PCl_3 في الوعاء .

ج : $[PCl_3] = 0.230\ M$

20) 0.00125جم من الهيدروجين $(H_2)_g$ وضعت للتفاعل مع 12سم^3 من غاز اليود(I_2) ونتج 20سم^3 من غاز (HI) عند الاتزان فإذا كان كل من $(H_2)_g$ ، $(HI)_g$ مقاسا عند معدل الضغط ودرجة الحرارة (STP).احسب K_C، K_p لتكون $(HI)_g$.

ج: $K_c = K_p = 50$

21) في نظام كيميائي غازي متزن على صورة :

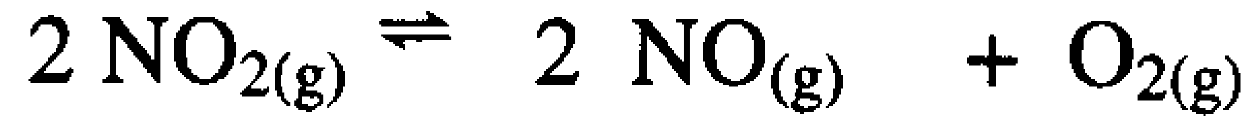


$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

إذا وضع 2.00 مول من $HI(g)$ في وعاء حجمه 1.0 لتر عند درجة حرارة 490 ^oC ، ما هو تركيز كل المواد عند الاتزان إذا علمت أن ثابت الاتزان لهذا النظام $K_C = 45.9$ عند نفس الدرجة من الحرارة ؟

ج : $[HI] = 1.544\ M$; $[H_2] = [I_2] = 0.228\ M$

22) ليكن التفاعل المتوازن التالي :

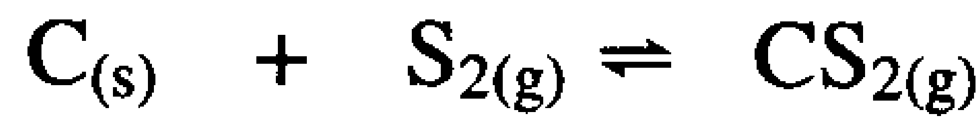


$$2\,NO_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,NO_{(g)} + O_{2(g)}$$

وضعت كمية من NO_2 في وعـــاء عند درجة ما من الحرارة وكـــــان ضغطـــها (1.00 atm) وبعد التفكك والوصول إلى التوازن إزداد الضغط إلــى (1.40 atm)
احسب K_p لهذا التفاعل عند تلك الدرجة من الحرارة .

ج : Kp = 6.4

23) ليكن التفاعل غير المتجانس والمتوازن التالي :



$$C_{(s)} + S_{2(g)} \rightleftharpoons CS_{2(g)}$$

عند الدرجة 1000 °C والضـغـط (10.0 atm) يشـــكل $S_{2(g)}$ 14.50% مول في النظام الغازي .

آ) احسب K_p .

ب) ما النسبة المئوية لمركب $S_{2(g)}$ إذا كان الضغط الكلي (30.0 atm) .

ج : آ) 5.90 ، ب) 14.5%

24) تساوي طاقة جيبــــس الحرة لتكويـــــن $NO_{2(g)}$ و $N_2O_{4(g)}$ على التوالــــي (51.3 و 97.82 كيلوجول / مول) عنـــد الدرجـــة 25 °C . احســب K_p للنظام الغازي المتوازن التالي :



$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2\,NO_{2(g)}$$

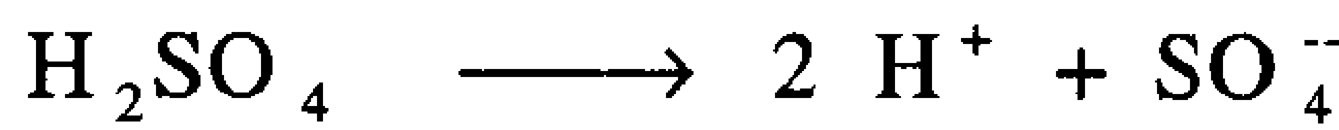
الفصل الثالث عشر

الاتزان الأيوني

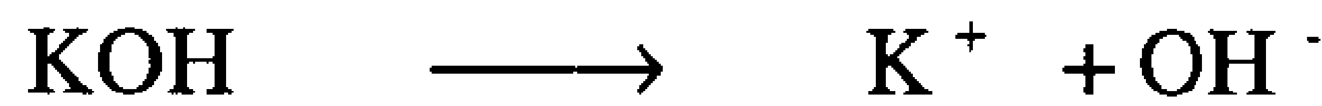
Ionic equilibria

عندما نذيب مادة كيميائية ما في مذيب (الماء مثلاً) ، فهي إما أن تذوب وتبقى بنيتها الكيميائية كما هي (السكر مثلاً) ، وإما أن تعاني تحولاً بنيوياً بالتأين إلى الأيونات المرافقة (مثل ملح كلوريد الصوديوم) وهنا نميز بين صنفين من هذه المواد القابلة للتأين :

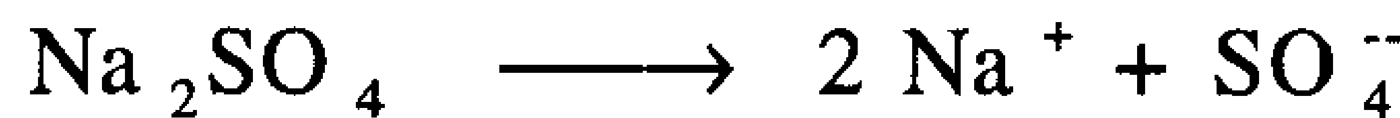
آ- **مواد تامة التأين :** وهي التي تتأين بالكامل عندما تذاب في مذيب قطبي كالماء ومنها كل الأحماض القوية (HNO_3 , HCl , H_2SO_4) والقواعد القوية (NaOH , KOH ...) والأملاح الناتجة عن تفاعل حمض قوي مع قاعدة قوية (NaCl , Na_2SO_4 , KNO_3......) ولايحدث فيها اتزان أيوني ولا يبقى منها جزء غيرمتأين .



$$H_2SO_4 \longrightarrow 2\ H^+ + SO_4^{--}$$



$$KOH \longrightarrow K^+ + OH^-$$



$$Na_2SO_4 \longrightarrow 2\ Na^+ + SO_4^{--}$$

ب- **مواد جزئية التأين :** وهي التي تكون بعض جزئياتها متأينة فقط في المحلول وباقي الجزيئات تبقى كما هي ، ولذلك يحدث اتزان فيما بينها مثل : حمض الخليك - حمض ضعيف ، هيدروكسيد الأمونيوم - قاعدة ضعيفة ... الخ .



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$



$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

1- مفهوم درجة الحموضة (pH) والتأين الذاتي للماء :

يتفاعــل المــاء مع نفسه منتجاً بعضاً من أيونات H^+ و OH^- (آثار لكــن بتراكيز متساوية) ويبلغ تركيزها في محلول متعادل $(1.0\times10^{-7}\ mol/L)$ عنــد الدرجة $25\ ^oC$.

إن حاصل ضرب تركيزي H^+ و OH^- يدعى بثـــابت تـأين المــاء ، K_W ، وبغض النظر عن مصدر أيونات H^+ و OH^- فإن حاصل ضرب تركيزهما فـــي محلول متعادل يساوي دوماً 1.0×10^{-14} عند الدرجة $25\ ^oC$.

$$K_w = [H^+][OH^-]$$
$$= (1.0\times10^{-7})(1.0\times10^{-7}) \quad .... (1)$$
$$= 1.0\times10^{-14}$$

يستخدم الكيميائيون مفهوم **درجة الحموضة** pH لوصف وتحديد تركيز أيونـــات H^+ في محلول ما ، ولذلك عرّف بأنه **اللوغارتم العشري السالب لتركيز أيونـــات** H^+ **(تركيز مولاري)** .

$$pH = -\log[H^+] \quad .... (2)$$

وهو بشكل عام رقم يأخذ القيم ($0 \rightarrow 14$) . وبشكل مماثل يمكن تعريــف pOH على أنه درجة القاعدية أي :

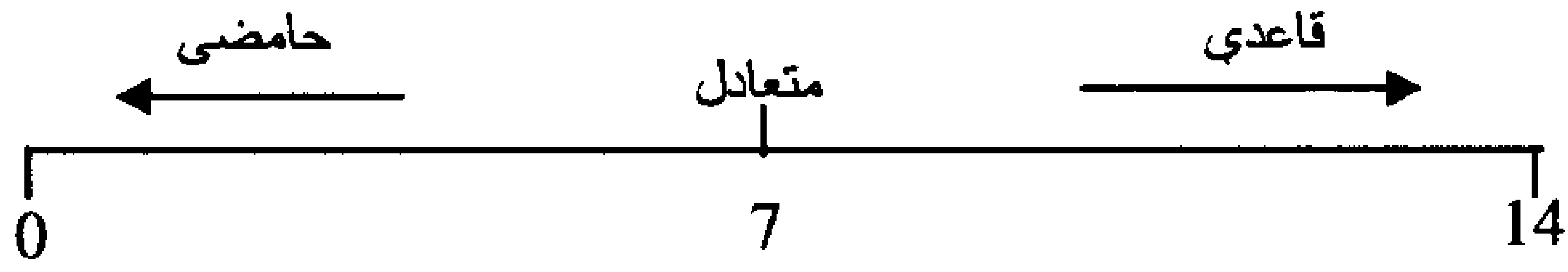
$$pOH = -\log[OH^-] \quad .... (3)$$

وعند الدرجة $25\ ^oC$ يكون :

$$pH + pOH = 14 \quad .... (4)$$

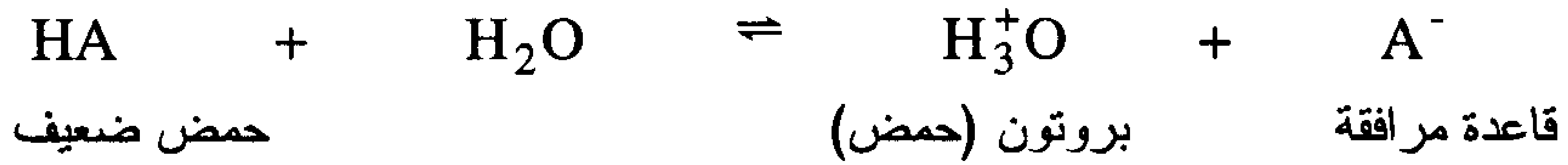
يعد المحلول حامضياً عندما تكون قيمة $(pH<7)$ وقاعدياً إذا كان $(pH>7)$.

كلما صغرت قيمة pH دلّ ذلك على ارتفاع تركيز أيونـــات H^+ فـــي المحلــول وانخفاض تركيز أيونات OH^- ، ويوضح التدريج الآتي درجة pH .



2- ثابت تأين الحمض الضعيف K_a والقاعدة الضعيفة K_b:

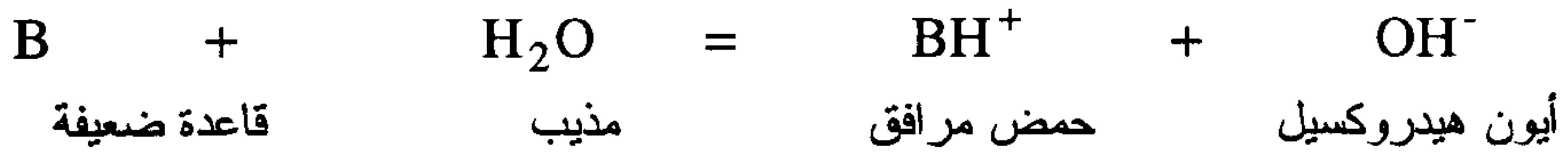
محاليل الأحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة يستتب فيها اتزان أيوني ونستطيع وصف الحموضة النسبية للحمض الضعيف بحساب ثابت تأين الحمض K_a :



$$K_a = \frac{[H^+][\text{القاعدة المرافقة}]}{[\text{الحمض}]} = \frac{[H_3^+O][A^-]}{HA} \quad .... (5)$$

حيث $[H^+]$ تعبر عن تركيز أيونات H^+ عند الاتزان ، $[A^-]$ تعبر عن تركيز القاعدة المرافقة عند الاتزان و$[HA]$ هو تركيز الحمض المتبقي عند الاتزان (وهو التركيز الابتدائي مطروحا منه مقدار ما تأين منه) .

وبشكل مماثل نعبر عن ثابت تأين القاعدة الضعيفة K_b آخذين في الحسبان أن التراكيز الداخلة في K_b هي تراكيز عند الاتزان .



$$K_b = \frac{[OH^-][\text{الحمض المرافق}]}{[\text{القاعدة}]} = \frac{[OH^-]\,[BH^+]}{[B]} \quad .... (6)$$

كلما كـانت قيمة K_a (أو K_b) صغيرة كلـما كـــان الحمـــض أكـــثر ضعفـاً (كحمض برونشتد) (أو قاعدة برونشتد) . لكي نقارن القـــوة النســبية للحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة مع بعضها نستخدم اللوغارتم العشري السالب للمقدار K_a أو K_b وندعوه pK_a أو pK_b أي :

$$pK_a = -\log K_a \quad , \quad pK_b = -\log K_b \quad \text{.....................} \quad (7)$$

وبسبب طبيعة اللوغارتم يجب أن نتذكر أنه كلما كانت قيمة pK_b صغـيرة دلّ ذلك على أن الحمـــض أقوى ، يمكـــن استخدام قيم pK_a لحســـاب قيمـــة pK_b (عند $25\ ^oC$) من أجل القاعدة المرافقة للحمض ، ذلك لأن :

$$pK_a + pK_b = 14.00 \quad \text{.................................} \quad (8)$$

إن المعادلة التي تربط بين K_a و K_b هي :

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad \text{....................................} \quad (9)$$

3- المحلول المنظم (Buffer solution)

هو المحلول الذي يحتوي على حمض ضعيف وأحد أملاحه (مثل حمض الخليـــك وخلات الصودوم) أو قاعدة ضعيفة وأحد أملاحها (مثل الأمونيا وكلوريد الأمونيوم) وله القدرة على مقاومة التغير في قيمة pH عند إضافة كمية قليلة من حمض قـــوي أو قاعدة قوية .أو بمعنى آخر إذا لم يتأثر تركيز $[H^+]$ أو قيمة pH لمحلول تـــأثيراً كبيراً أو ملحوظاً بإضافة كمية صغيرة من حمض قوي أو قاعدة قوية فإنه يطلـــق على هذا المحلول ثابتاً (pH) أو محلولاً منظماً.

بعض أزواج المحاليل المنظمة


(i) $CH_3COOH\ ,\ (CH_3COO^-)$


(ii) $NH_3\ ,\ (NH_4^+)$


(iii) $H_2CO_3\ ,\ (HCO_3^-)$

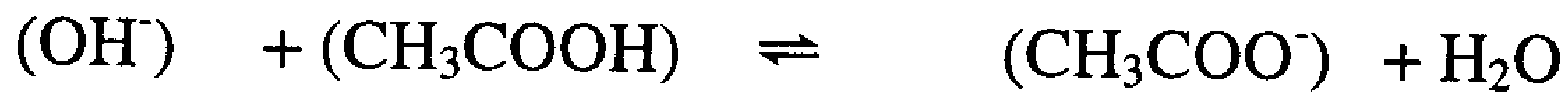

(iv) $H_2PO_4^-\ ,\ (HPO_4^{=})$

فمثلاً إذا أضفنا قليلاً من حمض الهيدروكلوريك (HCl) لمحلول منظم يحتوي حمض الخليك (CH_3COOH) وخلات الصوديوم (CH_3COONa) فإن أيون الخلات تتفاعل مع (H^+) مكوناً حمضاً ضعيفاً هو حمض الخليك لا يؤثر كثيراً في قيمة pH عندما يتأين مرة أخرى إلى (H^+) ، (CH_3COO^-)



$$CH_3COOH \rightleftharpoons (H^+) + (CH_3COO^-)$$

وإذا أضفنا قليلاً من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) فإن أيونات الهيدروكسيد (OH^-) لهذه القاعدة القوية تتحد مع كمية مكافئة من حمض الخليك المكون للمحلول المنظم مكوناً مزيداً من أيون الخلات (CH_3COO^-) .



$$(OH^-) + (CH_3COOH) \rightleftharpoons (CH_3COO^-) + H_2O$$

وأيضاً للمحلول المنظم القاعدي (NH_4Cl , NH_3) إذا أضفنا لهذا المحلول المنظم قليلاً من الحمض القوي (HCl) فإنه يتفاعل مع NH_3 مكوناً NH_4Cl



$$HCl + NH_3 \longrightarrow NH_4Cl$$

وإذا أضفنا قليلاً من NaOH فإنها تتفاعل مع (NH_4^+)



$$(NH_4^+) + OH^- \longrightarrow NH_4OH \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

وبذلك لا يتغير قيمة pH بصورة ملحوظة .

ودائماً يكون هناك حاجة إلى محلول له قيمة pH ثابتة يخزن لوقت الحاجة ولكن ليس لوقت طويل . حيث غالباً ما يكون حفظ هذا المحلول عند pH معينة أصعب من تحضيره لأنه إذا تعرض هذا المحلول للهواء فإنه يمتص CO_2 مكوناً H_2CO_3 ومن ثم يكون أكثر حمضية وإذا خزن هذا المحلول في وعاء زجاجي فإن شوائب قاعدية تمتز من الزجاج مغيرة pH المحلول .

وكمثال لمحلول منظم مهم هو دم الإنسان حيث الحمض (H_2CO_3) والأنيون هو (HCO_3^-) فعند دخول زيادة من (H^+) لمجرى الدم فإن مفعوله يلغى بسبب التفاعل التالي



$$H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3$$

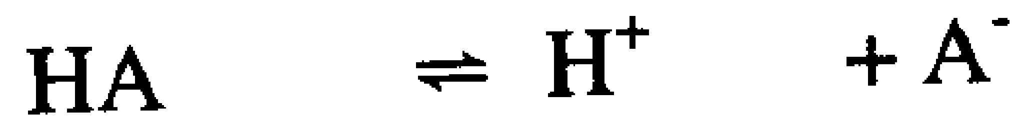
وعند دخول زيادة من (OH^-) فإنها تمتص أو يلغي مفعولها بسبب التفاعل التالي



$$OH^- + H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H_2O$$

ويبقى pH دم الإنسان قريباً من القيمة 7.4 أي قليل القاعدية .

ولحساب pH المحلول المنظم المكون من حمض ضعيف (HA) وملحه (A^-) وأيضاً لحساب نسبة $\left(\frac{\text{الحمض}}{\text{الملح}}\right)$ المطلوبة لتحضير محلول منظم عند pH معينة تستخدم المعادلة المهمة الآتية



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$Ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$Ka = [H^+] \times \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$[H^+] = Ka \times \frac{[HA]}{[A^-]}$$

بأخذ لوغاريتم الأساس 10 لطرفي المعادلة والضرب في(ــ)

$$-\log[H^+] = -\log Ka + \log\left[\frac{(A^-)}{(HA)}\right]$$

من تعريف pH ، pKa نجد أن

$$pH = pka + \log\left[\frac{(anion)}{(Acid)}\right]$$

ويطلق على هذه المعادلة اسم معادلة هندرسون (Henderson – Hasselblach) .

فـإذا كان الحمض وملحه في المحـلول المنظم متسـاويين فـي التركـيز أي أن $[HA] = [A^-]$ تكون

$$\log\left(\frac{A^-}{HA}\right) = \log 1.0 = 0.0$$

وبذلك تكون pH المحلول المنظم $pH = pKa$.

وبالمثل للمحلـول المنظم القاعـدي المكون من قاعدة ضعيفة (NH_3) وملحها (NH_4^+)

فإن المعادلة الموافقة هي $$pOH = pK_b + \log\left[\frac{cation}{base}\right]$$

حيث [cation] هو التركيز المولاري للحمض المرافق للقاعدة مثـلاً (NH_4^+) و[Base] هو التركيز المولاري للقاعدة مثلاً (NH_3).

نلاحظ أنه كلما كان المحلول المنظم يحتوي على تركيز متساو لحمض ضعيف وملحه كلما كان الكسر $\left(\frac{A^-}{HA}\right) = 1$ يكون pH المحلول المنظم = pka للحمـض

ولذلك نحاول أن نجد محلولاً منظماً يكون $pH = pka$ أو تركيز (H^+) المطلوب .

وبالمثل لو كان المحلول المنظم يحتوي على تركيز متسـاو لقـاعدة ضعيفـة وملحها يكون $pOH = pK_b$

ونجد أيضاً أن من أبسط وأدق طرق تعيين ثابت تأين حمـض ضعيـف هـو تحضير محلول منظم يحتوي على تركيز متساو من الحمض الضعيـف وقاعدتـه القرينة وتتلخص هذه الطريقة في الآتي :

(i) عينة من الحمض الضعيف حمض الخليك (CH_3COOH) مثلاً تذاب في الماء لتكون محلولاً حجمه 50سم^3 .

(ii) يقسم هذا المحلول إلى نصفين متساويين (25سم^3 لكل قسم) .

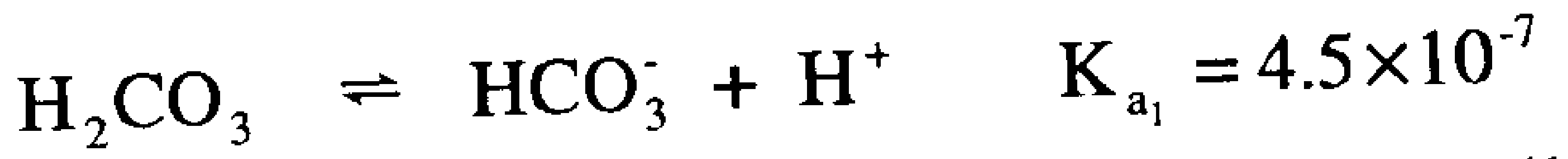
(iii) يعادل أحد هذين النصفين مع (NaOH) ويخلط مـــع النصـــف الأخـــر غـــير المتعادل أي أن نصف الحمض تحول إلى خلات صوديوم والنصف الأخر بقى كما هو . وبذلك يكـــون تركيز الحمض والقـــاعدة القرينة أصبحا متســـاويين وبـــذلك يكون pH = pka

وبقياس pH المحلول الناتج يكون هو pka الحمض .

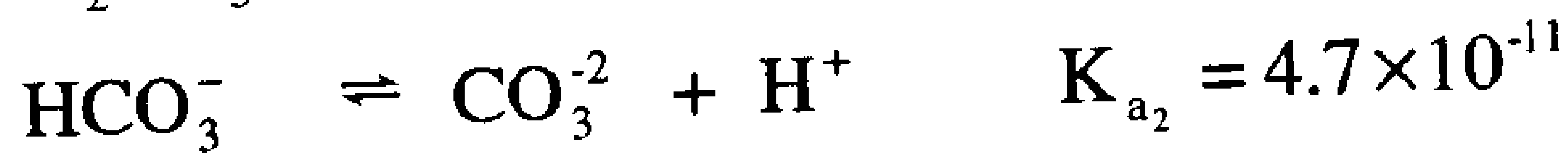
فإذا كان pH المحلول النهائي للمحلول المنظم = 4.0 مثلاً فإن $Ka = 10^{-4}$ ومـــيزه هذه التجربة أنه ليس من الضروري معرفة تركيز الحمض في المحلول الأصلي .

4- الأحماض متعددة البروتونات : Polyprotiec Acids

الأحماض متعددة البروتونات لها قيم متعددة لثابت التأين K_a لكل مرحلة مـــن مراحل التأين التي يتم فيها تحرير بروتون واحد (H^+) .



$$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \qquad K_{a_1} = 4.5\times10^{-7}$$



$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{-2} + H^+ \qquad K_{a_2} = 4.7\times10^{-11}$$

$$K_{a_1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \;;\; K_{a_2} = \frac{[CO_3^{-2}][H^+]}{[HCO_3^-]}$$

الفرق في قيم K_a للمرحـــلة الأولى والثانية من التأين يبلغ حوالي $(10^5 - 10^4)$ وإن إحدى نتائج هذه الخاصية هي إمكانية حساب Ph المحلول المخفـــف لحمـــض متعدد البروتونات من قيمة K_a فقط طالما أن الحمض هو المذاب الوحيد .

وإذا كان الحمض ثنائي البروتون (H_2A) فإن قيمة K_{a_2} تساوي عددياً التركيز المولاري للأيون (A^{-2}) مادام المذاب الوحيد هو الحمض .

5- تميؤ الأيونات* : Hydrolysis of Ions

عندمـــــا يتفاعل المـــــاء مع أحد أيونات الملح المذاب فإن التوازن بين H^+ و OH^- يختل ، ومثـــل هذا التفاعل يدعى تميؤ الأيونات .

إذا تميـــأت الكاتيونات (cations) يصبح المحـــلول حامضيـــــاً . أيونـــــات الفلزات (المعادن) الحـــاملة لشحنتين أو ثـــلاث شحنات موجبـــة ، تتميأ بشـــكل عام ، أما أيونات الفلزات من المجموعة (I A , II A) (عـــدا Be) فـــهي لاتتميـــأ . الكاتيونات أمثال NH_4^+ تعد مانحة لبروتون (H^+) وهي تتميأ معطية محلـــولاً قليـــل الحموضة عندما يحوي المحلول ملحاً شقه السالب (الانيون) ناتج عن حمض ضعيـف فهو يدعى قاعدة برونشتد (Bronsted Base) ويكون قوياً بما فيه الكفايـــة كـــي يتميـــأ محـــرراً أيونات OH^- ويغدو محلول الملح قليل القاعدية أو قاعدياً ضعيفاً

عندما لايتميأ أيّ من الأيونين الناتجين عن الملح فإن المحلول يبقى متعـــادلاً ، أما إذا كان شقا الملح قابلين للتميأ (كأن يكونا ناتجين عن حمض ضعيف وقـــاعدة ضعيفة) فإن مثل هذه الحالات تدرس كل على حدة لاستبيان مفعول التميؤ .

نحسب pH محـــلول الملح القـــابل للتميأ باستخدام قيمـــــة K_a أو K_b لحمـــض برونشتد المرافق أو القاعدة الموجودة ، أما إذا كان الأنيون الناجم عن الملح أصلـــه من حمض متعدد البروتونات فسيكون pH الوسط محدداً بعدد التوازنـــــات القائمـــة وفي هذه الحالة تبسّـــــط الحسابات بافتراض أن تغيرات pH ناتجة فقـــط عـــن الأنيونات التي يحررها الملح .

6- تفاعلات الحمض والقاعدة (المعايرة) والأدلة
Reactions of acid –base (Titration) and Indicators

تعتمد قيمة pH نقطة التعادل في معايرات (حمض – قـــاعدة) علـــى طبيعـــة أيونات الملح ومدى قابليتها للتميؤ ، ولذلك يتوجب اختيار الدليل الذي يغـــير لونـــه

---

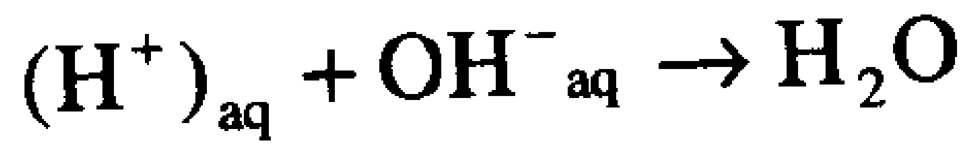
*مصطلح تميؤ المرادف لكلمة Hydrolysis معتمد في معجم مصطلحات العلم والتكنولوجيا . معهد الإنماء العربي – وقد درج البعض على استخدام كلمة تميه مرادفاً لها

عند pH مطابق لنقطة التعادل أو بالقرب منها ما أمكن ذلك ، ويمكن عادة استخدام دليل له pK_{Ind} بفارق وحدة واحدة عن قيمة pH المحلول عند نقطة التعادل .

أنواع تفاعلات الحمض والقاعدة

A) تفاعلات الأحماض القوية مع القواعد القوية

إذا أخذنا في الاعتبار تفاعل الحمض القوي (HCl) &(HNO_3)& (H_2SO_4) مع قاعدة قوية مثل (NaOH) وبدراسة هذه المعايرة بشيء من التفصيل لنأخذ معايرة 50 سم^3 من حمض الهيدروكلوريك (HCl) تركيزه 0.1 مولاري مع هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) تركيزها 0.1 مولاري وسيكون هناك تفاعل تعادل .



$$(H^+)_{aq} + OH^-{}_{aq} \rightarrow H_2O$$

$$K = \frac{1}{K_w} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$$

وندرسها في أربع مراحل

أ) قبل إضافة القاعدة .

ب) بعد إضافة 10 سم^3 من القاعدة .

ج) بعد إضافة 50 سم^3 من القاعدة (نقطة التكافؤ)

د) بعد إضافة 60 سم^3 من القاعدة (بعد نقطة التكافؤ)

أ) قبل إضافة القاعدة



$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

ويكون تركيز $[H^+]$ في دورق المعايرة هو 0.1 مولاري ويكون pH المحلول

$$pH = -\log [H^+] = -\log(0.1) = 1.0$$

ب) بعد إضافة 10 سم^3 من هيدروكسيد الصوديوم

ستتعادل مع مثيلها من الحمض ويتبقى في دورق المعايرة 40 سم^3 من حمض HCl غير متعادلة ويكون تركيز $[H^+]$ في محلول حجمه = 60 سم^3.

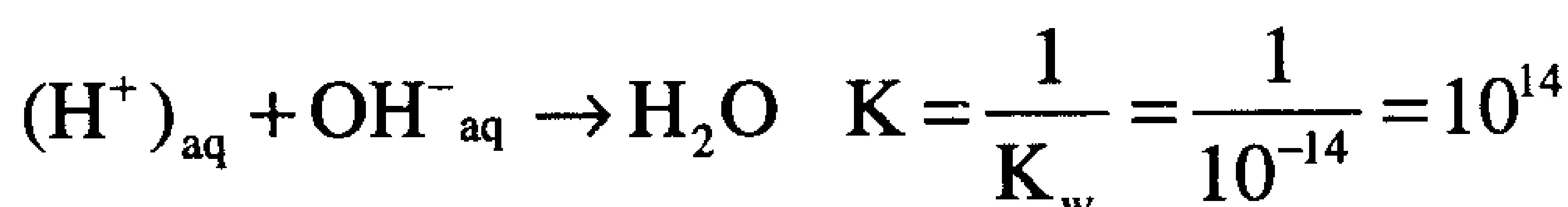
$$[H^+] = \frac{0.1 \times 40}{60} = 6.66 \times 10^{-2} M$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 6.66 \times 10^{-2}$$

$$= 1.18$$

ج) بعد إضافة 50 سم^{3}من الحمض

نصل إلى نقطة التكافؤ وحيث أن كلاً من الحمض والقاعدة الكتروليتان قويان والاتزان الوحيد هو اتزان الماء



$$(H^+)_{aq} + OH^-_{aq} \rightarrow H_2O \quad K = \frac{1}{K_w} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$$

حيث تعادل كل الحمض مع القاعدة المضافة ويكون pH المحلول يساوي (7.0)

د) بعد إضافة 60 سم^3 من (NaOH) تركيزها (0.1M)

سيكون المحلول في الدورق قاعدياً يحتوي على 10 سم^3 من NaOH تركيزها (0.1M) غير متفاعلة في حجم نهائي للمحلول = 110 سم^{3}ويكون تركيز $[OH^-]$

$$[OH^-] = \frac{0.01 \times 0.1}{0.11} = \frac{0.001}{0.11} = 9.09 \times 10^{-3} M$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pOH = -\log 9.09 \times 10^{-3}$$

$$= 3.0 - \log 9.09 = 3.0 - 0.96$$

$$pOH = 2.04$$

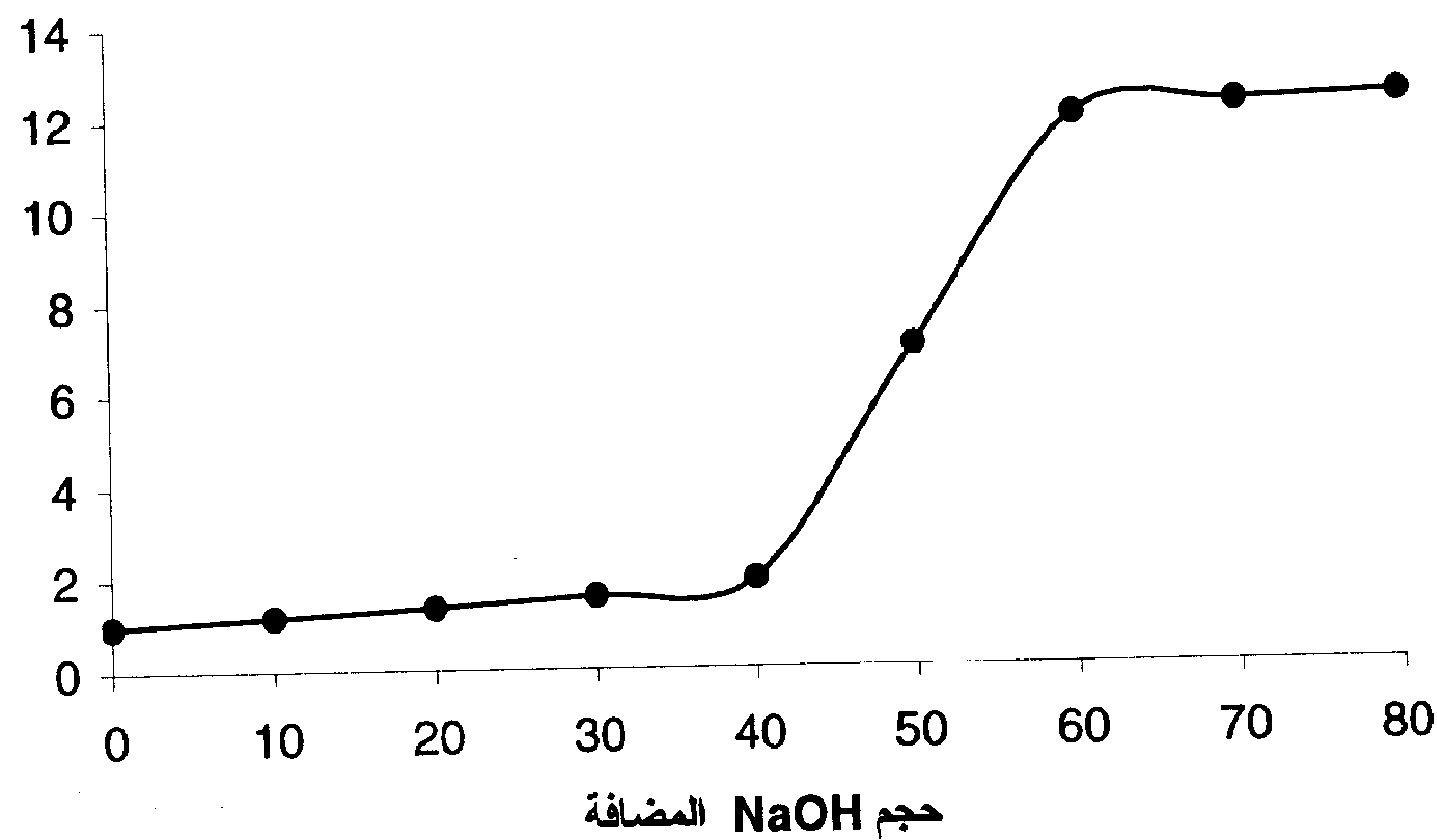
$$pH = 14 - 2.44 = 11.96$$

ونرى من الجدول (1–13) قيمة pH بعد كل إضافة من NaOH تّــم حسابها وفقاً لماء جاء أعلاه .

وبرسم التغير في قيمة pH مع الحجم المضاف من القاعدة بيانياً نحصل على منحنى المعايرة كما هو موضح في الشكل (1–13)

جدول (1–13)

حجم NaOH المضافة	00	10	20	30	40	50	60	70	80
pH	1	1.18	1.37	1.6	1.96	7	11.96	12.22	12.36



شكل (1–13)

في البداية أن المنحنى يبدأ في الصعود التدريجي ببطء مع زيادة الحجم المضاف من المادة المعايرة وعند الاقتراب من نقطة التكافؤ يبدأ المنحنى في الصعود الحاد بين ($pH = 4.0 \rightarrow 10.0$) بعد ذلك يبدأ المنحنى في الزيادة ببطء (أنظر الشكل 1-13) .

ونلاحظ أن في مثل هذه المعايرة يمكن استخدام أحد الأدلة التالية للكشف على نقطة النهاية والأدلة هي الميثيل البرتقالي – بروموثيمول الأزرق – الفينولفثالين .

B) معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية

لنأخذ الآن معايرة حمض ضعيف (CH_3COOH) حجمه 50 سم^3 وتركيزه (0.1M) مع هيدروكسيد الصوديوم تركيزه (0.1M) .

أ) قبل إضافة القاعدة



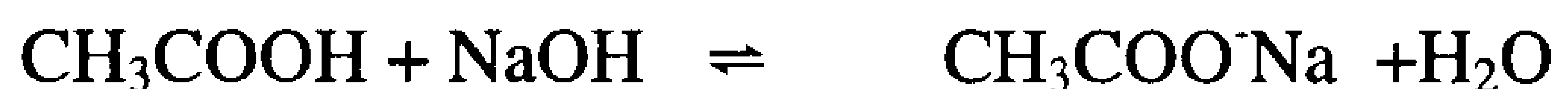
$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a C_a}$$ حيث C_a تركيز الحامض

$$= \sqrt{1.8\times10^{-5}\times0.1} = \sqrt{1.8\times10^{-6}} = 1.34\times10^{-3}M$$

$$pH = -\log 1.34\times10^{-3} = 3.0 - 0.13 = 2.87$$

ب) بعد إضافة 10 سم^3 ($NaOH$) تركيزها (0.1M) إلى 50 سم^3 CH_3COOH تركيزها (0.1M) سيكون هناك محلول منظم يتكون من



$$CH_3COOH + NaOH \rightleftharpoons CH_3COO^-Na + H_2O$$

مولات متوفرة	0.005	0.001	
مولات متفاعلة	0.001	0.001	0.001
مولات متبقية	0.004	صفر	0.001

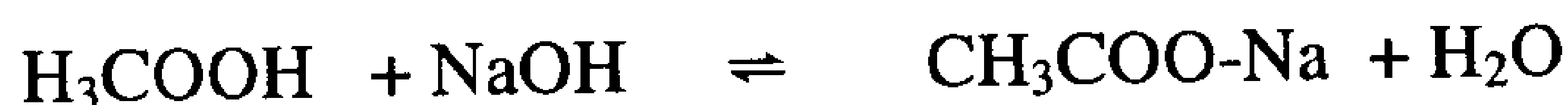
و بتطبيق معادلة هندرسون

$$pH = pKa + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4.74 + \log(\tfrac{1}{4})$$

$$= 4.74 + 0.6 = 5.34$$

ج)عند نقطة التكافؤ بإضافة 50 سم^3 من NaOH تركيزها (0.1M)

يكون كل الحمض في دورق المعايرة قد تعادل وأعطي 0.005 مول من أستيات الصوديوم في حجم 100 سم^3 من المحلول

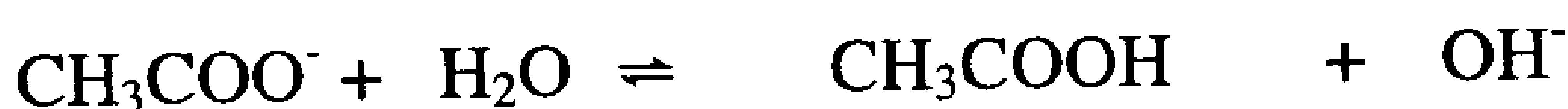


$$H_3COOH + NaOH \rightleftharpoons CH_3COO\text{-}Na + H_2O$$

مولات متوفرة	0.005	0.005	
مولات متفاعلة	0.005	0.005	0.005

$$[CH_3COO^-Na] = \frac{0.05}{\frac{100}{1000}} = 0.05\,M$$

وسيتميأ هذا التركيز من أسيتات صوديوم في الماء وفق المعادلة التالية



$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

0.05 M	x	x

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5.56 \times 10^{-10}$$

$$\therefore \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{(x)(x)}{0.05}$$

$$x^2 = 0.05 \times 5.56 \times 10^{-10} = 0.278 \times 10^{-10}$$

$$\therefore x = [OH^-] = \sqrt{27.8 \times 10^{-12}} = 5.27 \times 10^{-5}$$

$$pOH = -\log 5.27 \times 10^{-6} = 6.0 - \log 5.27$$
$$= 6.0 - 0.72 = 5.28$$
$$pH = 14.0 - 5.28 = 8.72$$

ونلاحظ أن نقطة التكافؤ في هذه المعايرة لا تحدث عند $pH = 7$

د) بعد إضافة 60 سم^3 من القاعدة (0.1M)

يكون المحلول قاعدياً في دورق المعايرة ويحتوي على 10 سم^3 (NaOH) تركيزها (0.1M) لم تتفاعل في حجم نهائي للمحلول = 110 سم^3

$$[OH^-] = \frac{0.01 \times 0.1}{0.11} = \frac{0.001}{0.11} = 9.09 \times 10^{-3} M$$

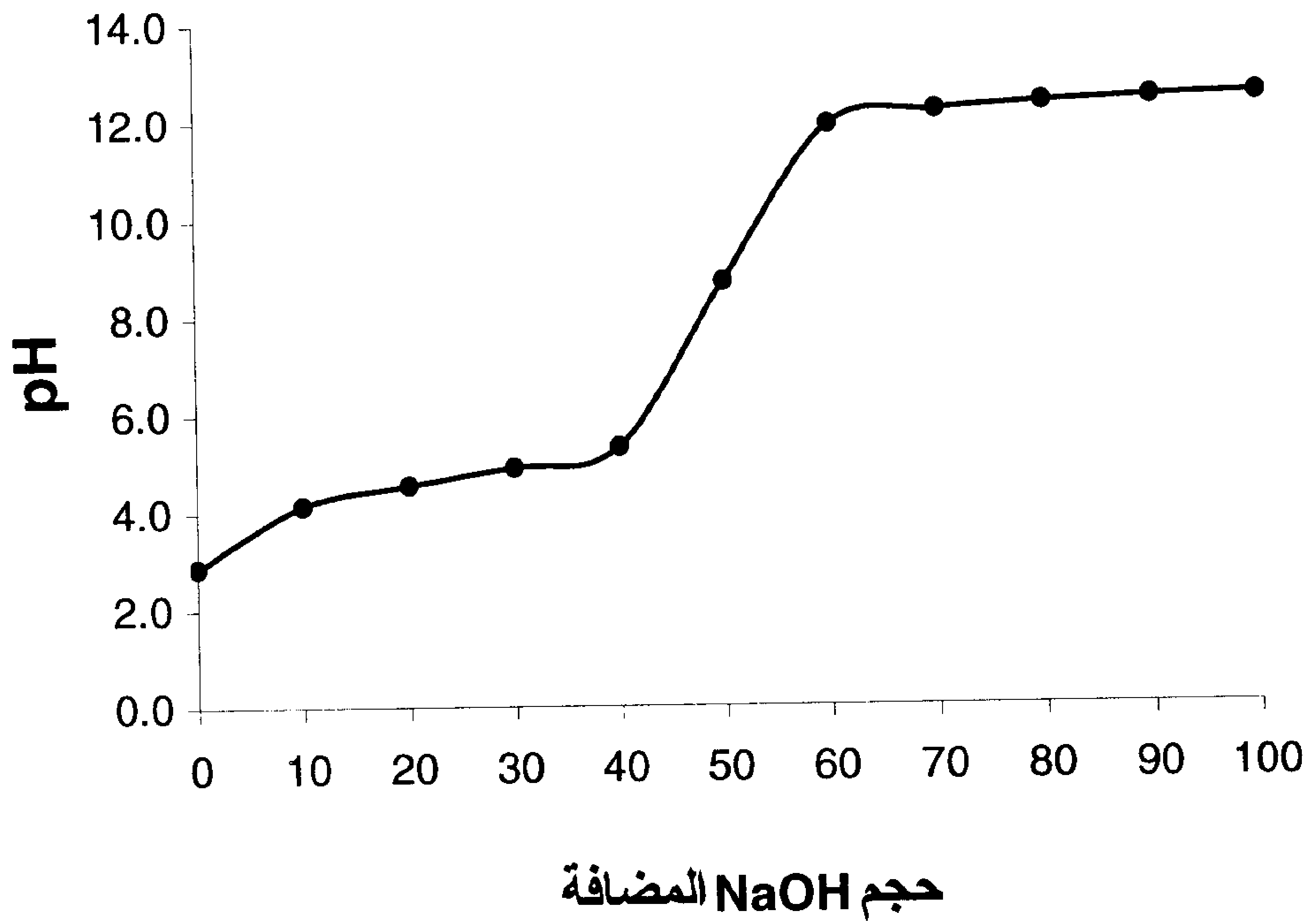
$$pOH = -\log 9.09 \times 10^{-3}$$
$$= 3.0 - 0.96 \quad = 2.04$$

$$pH = 14.0 - 2.04 = 11.96$$

وبرسم التغير في قيمة pH مع إضافة حجوم معينة القاعدة بيانياً نحصل على منحنى المعايرة الموضح بالشكل (2–13) ويوضح الجدول رقم (2–13) قيمة pH بعد كل إضافة من القاعدة

جدول (2−13)

100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	00	حجم NaOH المضافة
12.52	12.46	12.36	12.22	11.92	8.72	5.34	4.92	4.56	4.14	2.87	pH



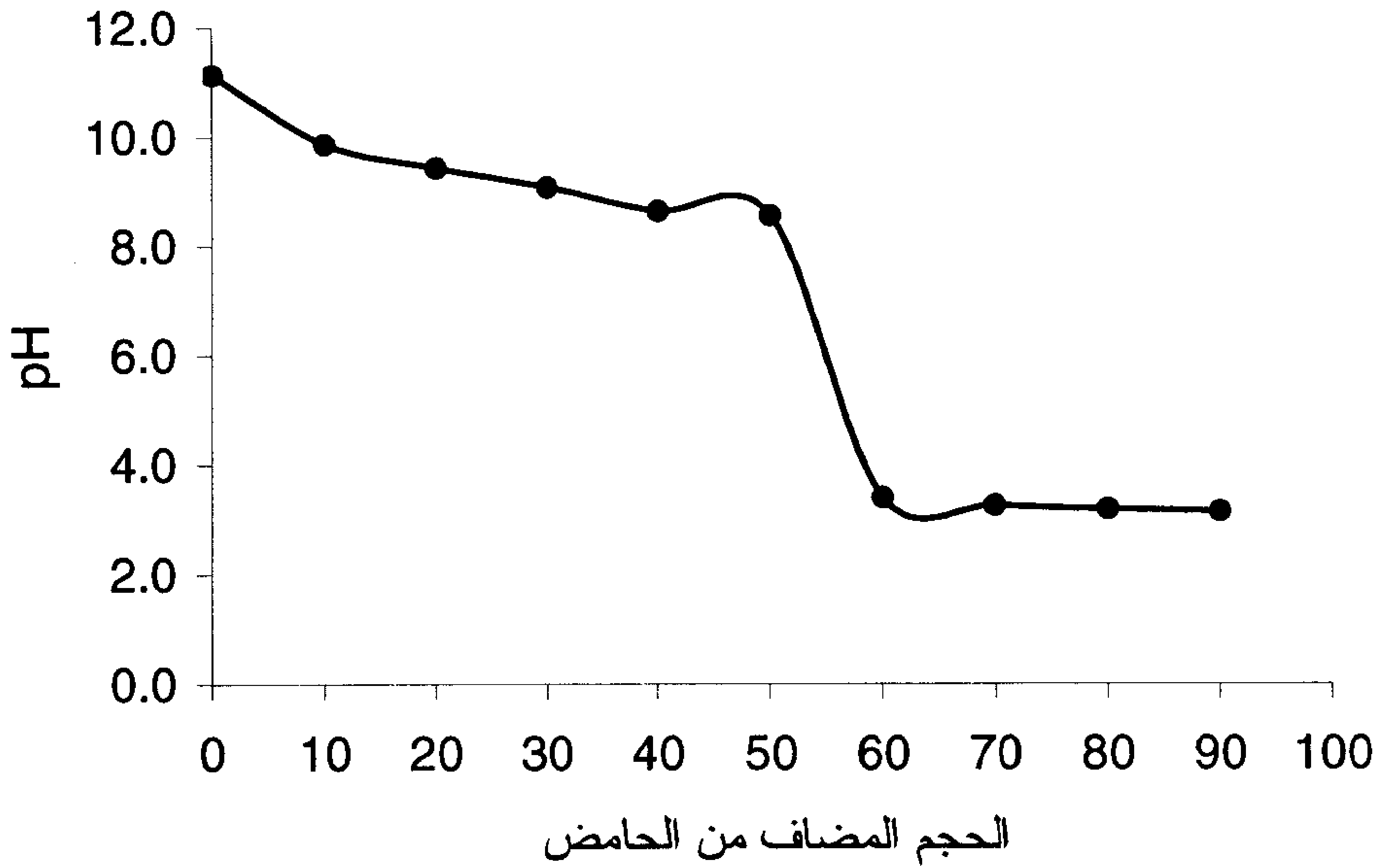
شكل (2 –13)

C) معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة

نأخذ الآن معايرة حمض قوي (HCl) تركيزه (0.1M) مع قاعدة ضعيفة (NH_3) حجمها 50 سم^3 وتركيزها (0.1M) وبنفس الطريقة السابقة نجد قيم pH مع كل إضافة من الحامض كما هو موضح بالجدول (3-13) ونرسم العلاقة بين قيمة pH والحجم المضاف نحصل على منحنى المعايرة كما في موضح بالشكل (3-13)

جدول (3-13)

حجم HCl المضاف	00	10	20	30	40	50	60	70	80	90
pH	11.13	9.86	9.43	9.08	8.65	8.56	3.40	3.26	3.19	3.14



الشكل (3-13)

ونرى أن دليل الميثيل البرتقالي هو الدليل المناسب لهذا النوع من المعايرة

D) معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة

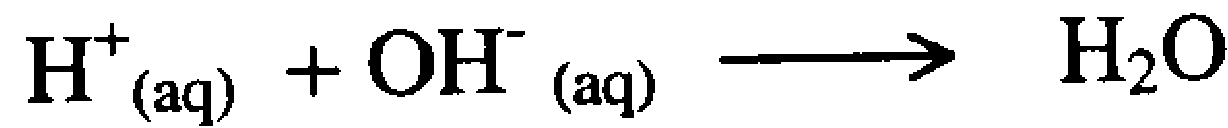
حيث إن كل من الحمض والقاعدة الكتروليتان ضعيفان وعادة لا تجري معـــايرة من هذا النوع

مثال :

– احسب تركيز $[OH^-]$ لمحـــلول تكون بخلط 200 ســـم^3 مـــن(HNO_3) تركـــيزه (0.5M) مع 300 سم^3 من هيدروكسيد الصوديوم تركيزها (0.5M) .

الحـــــل :

- بخلط المحلولين سيحدث تفاعل تعادل كالأتي :

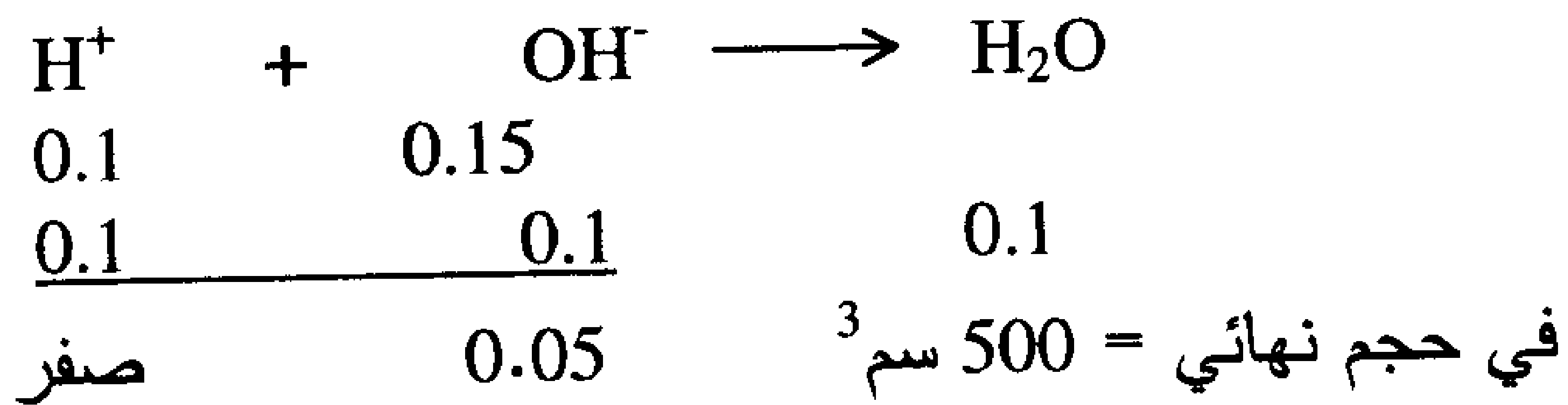


$$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow H_2O$$

عدد مولات $[H^+]$ في المحلول = $V_L \times M = \frac{200}{1000} \times 0.5 = 0.1$ مول

عدد مولات $[OH^-]$ في المحلول = $\frac{300}{1000} \times 0.5 = 0.15$ مول

باعتبار 1.0 مول من الحمض سيتعادل مع 1.0مول من القاعدة وفقاً معادلة التعادل



H^+ +	OH^- ⟶	H_2O
0.1	0.15	
0.1	0.1	0.1
صفر	0.05	في حجم نهائي = 500 سم^3

$$[OH^-] = \frac{0.05}{\frac{500}{1000}} = \frac{0.05}{0.5} = 0.1M$$

7- الذوبانية وثابت حاصل ضرب الذوبانية :

Solubility and Solubility product constant

معظم المواد الكيميائية تذوب في مذيباتها ولكنها تتفاوت في درجة الذوبان فمنها مركبات تذوب بسرعة في المذيب ويطلق عليها مواد سريعة الذوبان مثل كلوريد الصوديوم (NaCl) في الماء ومنها ماهو شحيح الذوبان أي أن كمية بسيطة جداً تذوب والباقي يبقى في حالة اتزان ديناميكي مع أيوناته في المحلول مثل فلوريد الفضة (NaF) في الماء ومفهوم حاصل ضرب الذوبانية يتعلق مبدأ ذوبانية الأملاح شحيحة الذوبان في الماء حيث أن الأملاح شحيحة الذوبان تعمل على تشبع المحلول بأيونات الملح وينشأ في المحلول حالة من الاتزان غير المتجانس بين الملح الصلب غير الذائب وأيوناته الذائبة في المحلول المشبع .

مثال : كلوريد الفضة



$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-}$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة على هذا الاتزان نحصل على

$$K_c = \frac{[Ag^{+}][Cl^{-}]}{[AgCl_{(s)}]}$$

وحيت إن التركيز المولاري للملح الصلب $[AgCl_{(s)}]$ = الوحدة

$$K_c \,.\, x \quad [AgCl_{(s)}] = [Ag^{+}]\,[Cl^{-}]$$

$$K_{sp} = [Ag^{+}]\;[Cl^{-}]$$

ويطلق على قيمة الثابت ناحية اليسار بثابت حاصل ضرب الذوبانية(K_{sp}) بينما يطلق على حاصل ضرب $[Ag^+]$ $[Cl^-]$ جهة اليمين بالحاصل الأيوني . ويعـــرف K_{sp} بأنه حاصل ضرب الذوبانية لكلوريد الفضة عند درجة حرارة ثابتة وعلى ذلك يمكن تعريف حاصل ضرب الذوبانية لملح شحيح الذوبان " **بأنه حـــاصل ضـرب تركيز الأيونات التي توجد في حالة الاتزان مع الملـــح (الصلــب) غــير الذائــب مرفوعة لأس معاملها في معادلة الاتزان**" من هذا التعريف يتضـــح أن الأمـــلاح شحيحة الذوبان يكون حاصل ضرب إذابتها صغيراً نسبياً ومن ثم يمكن ترســـيبها بسهولة من المحلول أما الأملاح السهلة الذوبان فيكون حاصل ضرب الذوبانية لـــها كبير ويصعب ترسيبها من المحلول .

عندما يكون الملح شحيح الذوبان أحادي – أحادي الأيون مثل كلوريـــد الفضـــة يمكن تمثيل اتزانه كما يلي :



$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$\therefore K_{sp(AgCl)} = [Ag^+]\ [Cl^-]$$

وإذا رمزنا (لذوبانيته Solubility) (أي عدد المولات منه التي تذوب أو تشـبع لتراً واحد من المحلول) بالرمز (S mol/L)، فإن تركيز كل من أيونـــات الفضـــة وأيونات الكلور في المحلول المشبع هو (S gm-ion/L) وتكون العلاقة بين حـاصل الإذابة لكلوريد الفضة وذوبانيته كالآتي :



$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$\therefore K_{s.p(AgCl)} = S \times S = S^2$$

$$\therefore S = \sqrt{K_{s.p(AgCl)}}$$

من ذلك يتضح أن ملح شحيح الذوبان ولكن أحادي – أحادي الأيون (أي يعطـــي أيونين فقط في المحلول) مثل كلوريد الفضة (AgCl) أو كبريتيد النحاس (CuS) أو

كبريتات الرصاص ($PbSO_4$)، يمكن حساب "الذوبانية" بمعرفة قيمة حاصل الإذابة للملح والعكس صحيح .

ففي حالة كلوريد الفضة مثلاً تكون قيمة ذوبانيته :

$$(S) = \sqrt{1.8\times10^{-10}} = 1.3\times10^{-5}$$ جم مول / لتر

وبالمثل ، فإن ذوبانية كبريتات الرصاص ($PbSO_4$) تكون :

$$(S) = \sqrt{1.0\times10^{-8}} = 1.0\times10^{-4}$$ جم مول / لتر وهكذا .

أما إذا كان الملح شحيح الذوبان ولكن أحادي – ثنائي الأيـــون (أي يعطـــي 3 أيونات في المحلول) مثل كلوريد الرصاص ($PbCl_2$) فيمكن تمثيل اتزانه الأيونـــي كما يلي :



$$PbCl_{2(s)} \rightleftharpoons Pb^{++} + 2\ Cl^{-}$$

$$\therefore K_{s.p}(PbCl_2) = [Pb^{++}]\ [Cl^{-}]^2$$

وإذا رمزنا لذوبانية كلوريد الرصاص في الماء بالرمز (S mol/L) يكون تركيز أيون الرصاص في المحلول المشبع (S gm-ion/L) ويكون تركيز أيون الكلور فـي المحلول المشبع (2 S gm-ion/L) وتكون العلاقة بين حـــاصل الإذابـــة لكلوريـــد الرصاص وذوبانيته على الوجه الآتي :

$$\therefore K_{s.p}(PbCl_2) = [Pb^{++}]\ [Cl^-]^2$$
$$= (S) \times (2\,S)^2$$
$$= 4\,S^3$$
$$\therefore \text{Solubility}\ (S) = \sqrt[3]{K_{sp}./4}$$

وبالنسبة إلى الملح شحيح الذوبان ثنائي – ثلاثي الأيون (أي يعطي 5 أيونات في المحلول) مثل كبريتيد البزموت Bi_2S_3 ويمثل الاتزان الأيوني في المحلول المشبع للملح ، والعلاقة بين حاصل الإذابة والذوبانية كما يلي :

$$Bi_2S_3 \rightleftharpoons 2\ Bi^{+++} + 3\ S^{--}$$
$$\therefore K_{s.p}(Bi_2S_3) = [Bi^{+++}]^2\ [S^{--}]^3$$
$$= (2\,S)^2 \times (3\,S)^3$$
$$= 108\,S^5$$
$$S = \sqrt[5]{108}$$

وتتضح أهمية مبدأ حاصل الإذابة من خلال استخداماته المفيدة لمعرفة ترسيب المواد الشحيحة الذوبان (الرواسب) من المحلول والتي هي هدف أساسي من أهداف التحليل الكيميائي النوعي ، إذ يمكن بمعرفة قيمة حاصل الإذابة $(K_{s.p})$ لمادة معينة وحساب قيمة حاصل ضرب تركيز الأيونات المكونة لهذه المادة ، فإنه يمكن التنبؤ بسهولة عن إمكانية ترسيب هذه المادة من عدمه .

فإذا كانت قيمة حاصل ضرب تركيز الأيونات في المحلول أقل من حاصل الإذابة لا تترسب المادة مطلقاً .

أما إذا كانت قيمة حاصل ضرب تركيز الأيونات في المحلول أكبر من حاصل الإذابة للمادة، فإن القدر الزائد من هذه المادة يترسب فوراً . وبعد الترسيب فإن

المحلول سوف يبقى مشبعاً بالأيونات التي قيمة حاصل ضرب تركيزها يساوي تماماً قيمة حاصل الإذابة للمادة المعينة .

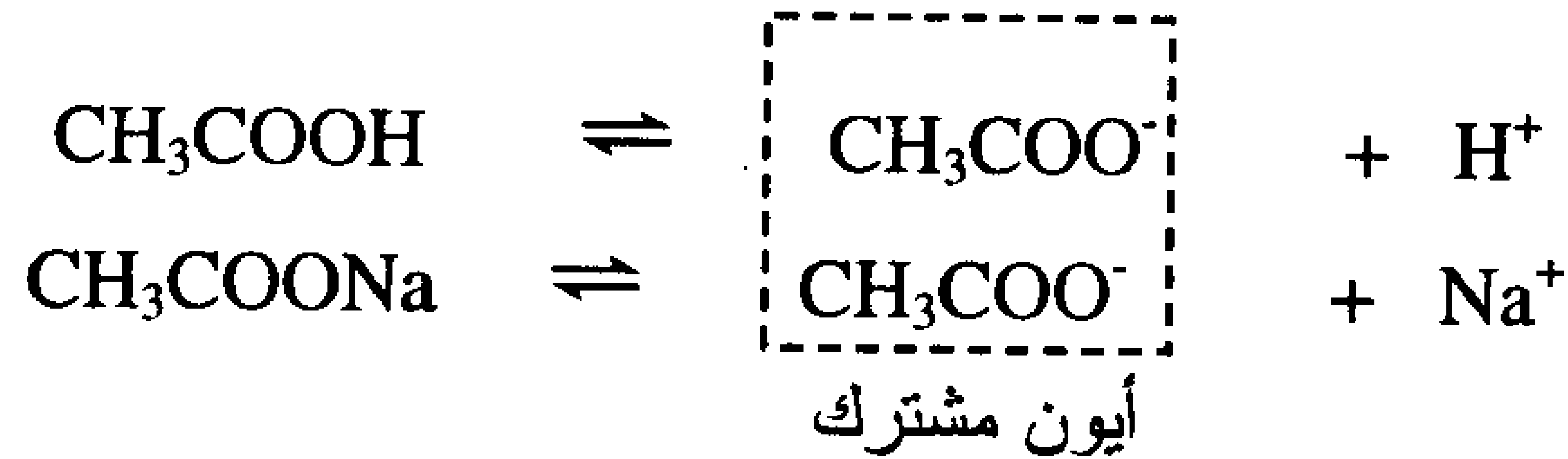
وكقاعدة عامة يمكن القول إن " **أي مادة لا تترسب من المحلول إلا إذا زاد حاصل ضرب تركيز أيوناته في المحلول عن حاصل الإذابة لهذه المادة** " ويتبع ذلك أن المواد الشحيحة الذوبان والتي حاصل إذابتها صغير للغاية يمكن ترسيبها من المحلول بسهولة ، أما المواد السهلة الذوبان التي لها حاصل إذابة كبير فإنه يصعب ترسيبها من المحاليل .

ويتضمن الجدول (7–13) قيم حاصل إذابة لبعض الأملاح غير العضوية الشحيحة الذوبان عند درجة 25°م .

8- تأثير الأيون المشترك : The common ion effect

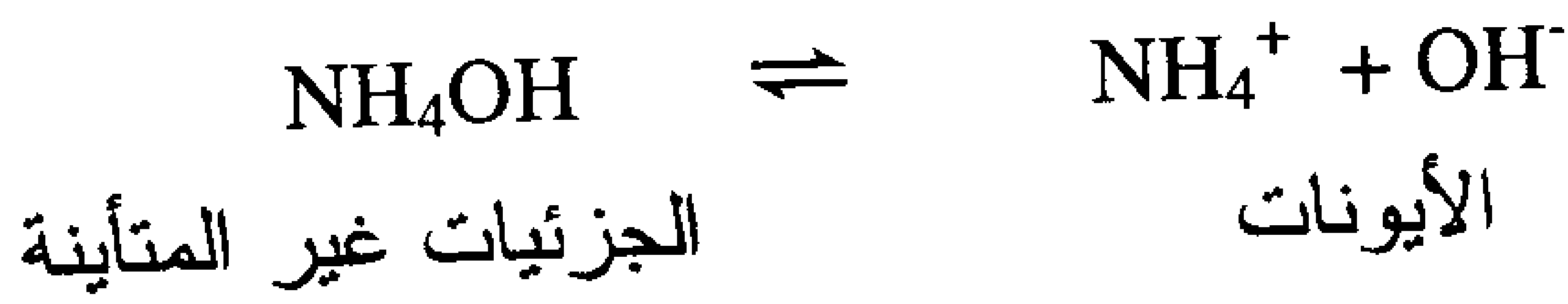
عرفنا في الباب الثاني عشر(الاتزان الكيميائي) مبدأ لوشاتليه والذي ينص على أنه إذا تأثر نظام في حالة اتزان بمؤثر خارجي (**تركيز** ، **ضغط** ، **حرارة**) فإن الاتزان ينزاح إلى الجهة التي تعاكس هذا الأثر وتبطل مفعوله .

إذا أخذنا محلولاً لحمض الخليك تركيزه 0.1 مولاري وكشفنا عليه بدليل الميثيل البرتقالي (methyl orange) فإنه يعطي لوناً أحمر وإذا أضفنا إليه محلولاً لخلات الصوديوم فإن لونه يتحول إلى الأصفر مبيناً أن إضافة خلات الصوديوم قللت من تركيز حمض الخليك وهذه الملاحظة المعملية يمكن شرحها وفقاً لقاعدة لوشاتليه فحمض الخليك المتزن وخلات الصوديوم المتزنة توضح كالأتي



نلاحظ انحياز الاتزان عند إضافة خلات الصوديوم ناحية اليسار ونقــص تبعــاً لذلك أيون $[H^+]$ لوجود أيون الخلات $(CH3COO^-)$ كأيون مشترك يعمـــل علـــى تقليل تركيز أيون $[H^+]$ في المحلول وبذا تقل الحامضية ويتغير لون الدليل .

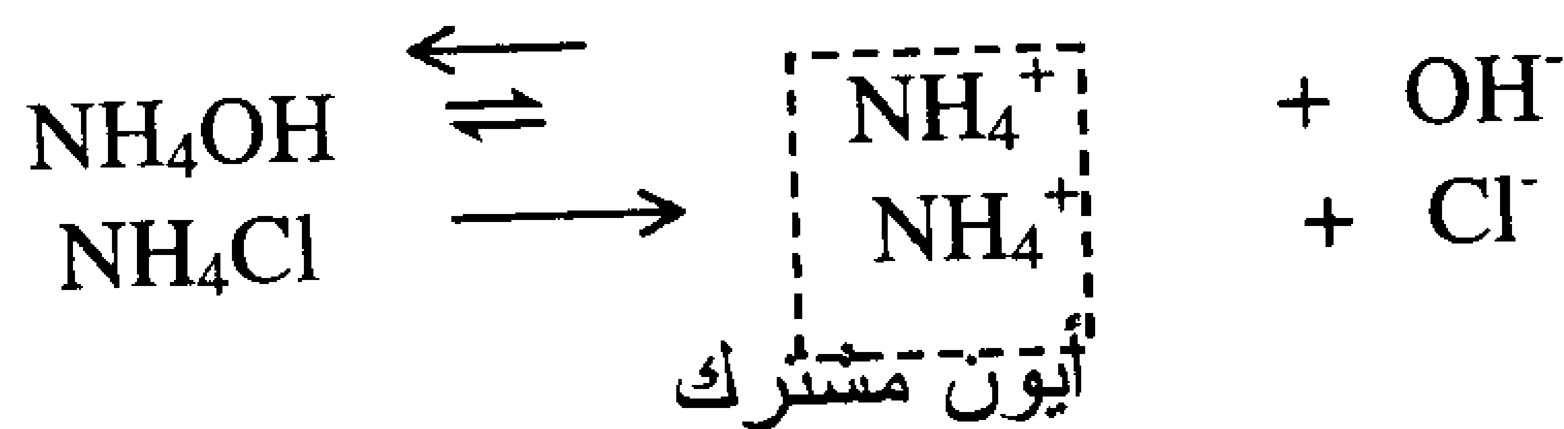
تتأين الإلكتروليتات الضعيفة تأيناً جزئياً فـــي المحلـــول (أي تتحـــول بعـــض الجزئيات غير المتأينة إلى أيونات) ويمكن تمثيـــل هـــذا التـــأين باعتبـــار تـــأين هيدروكسيد الأمونيوم (قاعدة ضعيفة) كما يلي :



وحيث إن الجزيئات والأيونات في حالة اتزان ديناميكي ، فإن تركيز الأيونـــات والجزيئات غير المتأينة في المحلول يخضع لقانون فعل الكتلة .

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = K_b$$

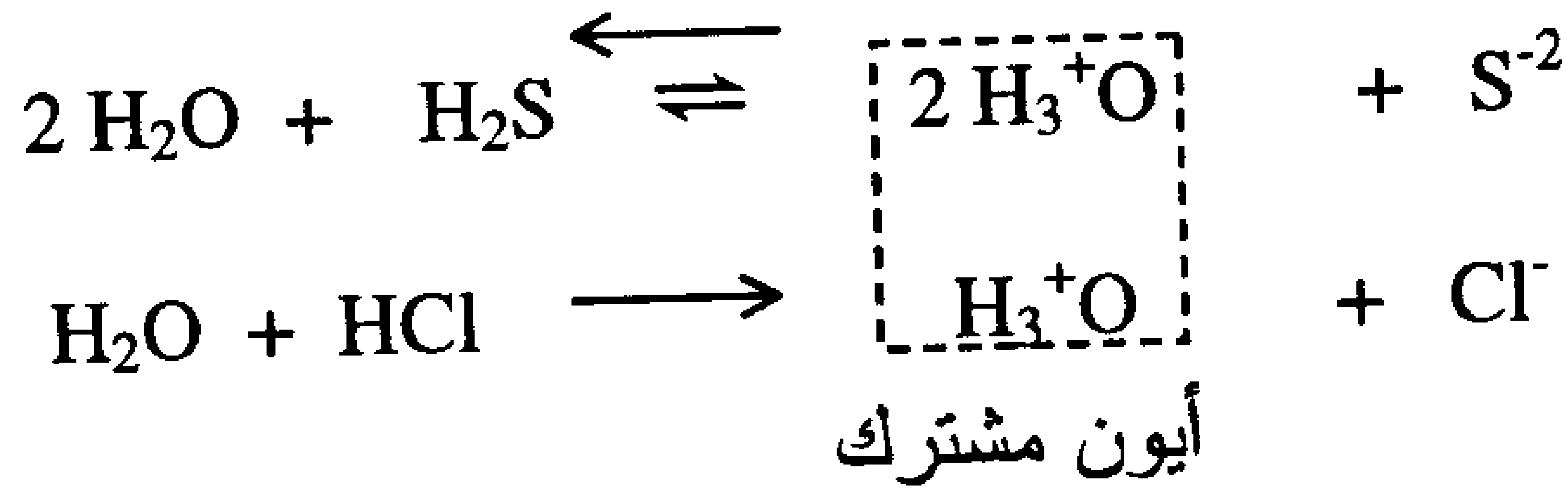
حيـــث K_b هو ثابت التأين أو ثابت التفكك للقاعدة الضعيفة . وبإضافة الكـــتروليت قـــوي يحتوي على أيـــون مشترك إلى هـــذا المحـــلول وذلـــك مثل محـــلول كلوريـــد الأمونيوم ، فإن هذا الملح الأخير يتأين كلية ليعطي أيونات الأمونيوم وأيونات الكلوريـــد ويمكن تمثيل الاتزان الأيوني في المحلول على الوجه الآتي:



ويعرف أيون الأمونيوم (NH_4^+) حينئذ ((بالأيون المشترك)) (Common Ion) لأنه يكون فعلاً مشتركاً بين الالكتروليت الضعيف والالكتروليت القـــوي، وتؤثـــر زيادة تركيزه في المحلول الناتجة عن التأين الكامل لكلوريد الأمونيوم تأثيراً مباشراً على الاتزان الأيوني لهيدروكسيد الأمونيوم إذ تدفعه في اتجاه عدم التأين للأخــــير أي في آتاه اليسار كما هو موضح بالسهم العلوي ويزداد حينئذ تركـــيز الجزئيـــات غير المتأينة و بذا تسبب إضافة كلوريد الأمونيوم في النهاية في كبت تأين القـــاعدة الضعيفة . وتعرف هذه النتيجة الأخيرة بتأثير أو (فعل الأيون المشـــترك) ويمكـــن التعبير عن هذه القاعدة بصفة عامة على الوجه الآتي "**إضافة الكتروليت قوي إلـــى الكتروليت ضعيف بينهما أيون مشترك يعمل على تقليل تركيز الأيـــون المشـــترك للالكتروليت الضعيف**"

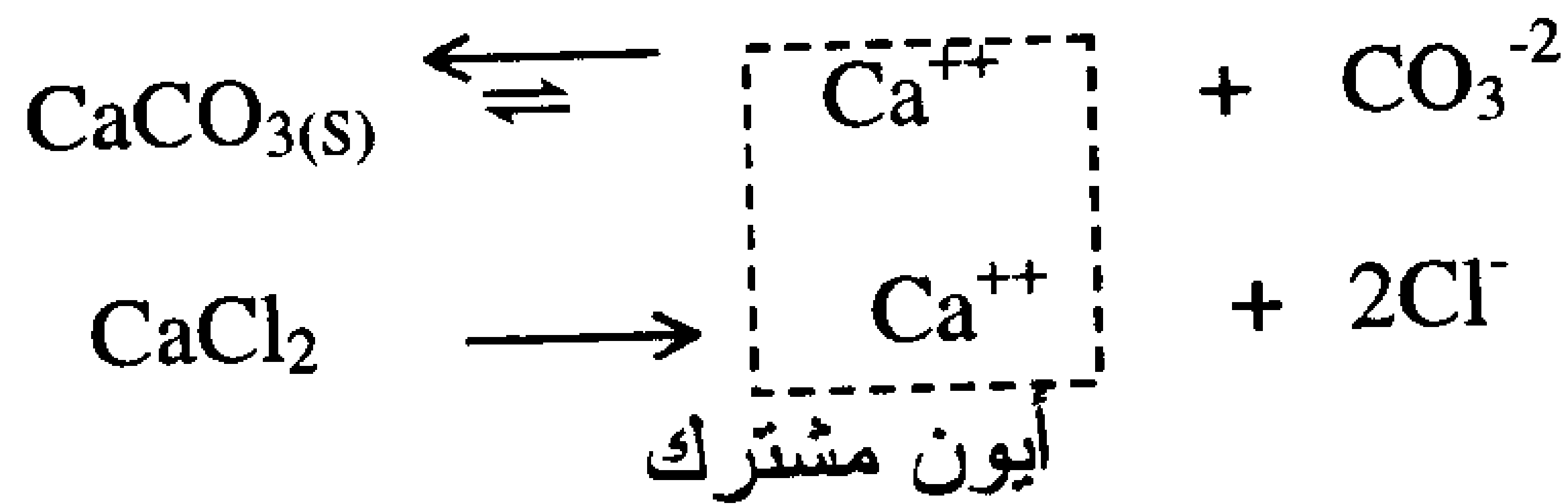
ويبدو تأثير وفعل الأيون المشترك واضحاً في الكشف على المجموعة الثالثة في الشق القاعدي والمرسب العام لها هو خليط من كلوريد الأمونيوم ، وهيدروكســـيد الأمونيوم وسيفهم الطالب في هذه المرحلة أن فائدة كلوريد الأمونيوم هـــي لتقليـــل تركيز أيون الهيدروكسيد في المحلول والتحكم فيه بفعل الأيون المشترك كمـــا تـــم توضيحه بالمثال السابق .

ومثال آخر لفعل الأيون المشترك واستخدامه في عملية فصل العناصر والتحكـــم في تركيز الأيونات في عملية التحليل النوعي هو استخدام حمض الـــهيدروكلوريك المخفف لكبت تأين كبريتيد الهيدروجين في المحلول . وهذا الخليط يستخدم لترسيب عناصر المجموعة الثانية في الشق القاعدي . فكـــبريتيد الـــهيدروجين الكـــتروليت ضعيف يتأين جزئياً في المحلول ليكون أيونات الهيدروجين وأيونات الكبريت، أمـــا حمض الهيدروكلوريك فهو الكتروليت قوي، ويتأين كلية في المحلول إلى أيونـــات الهيدروجين وأيونات الكلور وينشأ في المحلول الاتزان الآتي :



ويكون أيون الهيدرونيوم = أيون الهيدروجين هو (الأيون المشترك) . وتتسبب زيادة تركيزه في المحلول نتيجة لإضافة حمض الهيدروكلوريك إلى توجيه الاتزان ناحية اليسار حسب اتجاه السهم العلوي وكبت تأين كبريتيد الهيدروجين . أي أن إضافة الكتروليت قوي مثل حمض الهيدروكلوريك إلى الكتروليت ضعيف مثل كبريتيد الهيدروجين تقلل من تركيز أيون الكبريت في المحلول حسب قاعدة الأيون المشترك.

مثال آخر يوضح فعل الأيون المشترك يتعلق بتفسير أو تعليل اختلاف ذوبانية الأملاح شحيحة الذوبان في الماء وفي محاليل الالكتروليتات وقد وجد أن ذوبانية كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) في الماء وهو ملح شحيح الذوبان (0.0067gm/L) أكبر منها في محاليل الالكتروليتات المحتوية على أيون مشترك مع هذا الملح مثل كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ ويمكن تفسير ذلك بتعليق الملح الصلب $CaCO_{3(S)}$ في محلول كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ يكون الأيون المشترك هو أيون Ca^{++} ويمكن تمثيل الاتزان كما يلي :



نلاحظ أن الاتزان سوف ينحرف ناحية اليسار أي في الاتجاه الذي يقلل من ذوبان كربونات الكالسيوم (في اتجاه السهم العلوي) وبذا تكون ذوبانية كربونات الكالسيوم في هذا المحلول أقل من ذوبانيتها في الماء النقي نتيجة لفعل الأيون المشترك .

9- متى يتكون الراسب :

يتكون الراسب في المحلول إذا كان :

حاصل الضرب الايوني > K_{sp} (محلول فوق مشبع) } **يتكون راسب**

ولايتكون راسب في المحلول إذا كان :

حاصل الضرب الايوني = Ksp (محلول مشبع)
حاصل الضرب الايوني < Ksp (محلول غير مشبع) } **لن يتكون راسب**

جدول (13-4) : قيم ثابت تأين بعض المركبات الحامضية K_aعند الدرجة ^oC 25

INCREASING ACID STRENGTH

Name	Formula	K_a (25 °C)
Perchloric acid	$HClO_4$	Large كبير
Hydriodic acid	HI	Large كبير
Hydrobromic acid	HBr	Large كبير
Sulfuric acid	H_2SO_4	Large كبير
Hydrochloric acid	HCl	Large كبير
Nitric acid	HNO_3	Large كبير
Hydronium ion	H_3O^+	---
Sulfurous acid	H_2SO_3	1.2×10^{-2}
Hydogen sulfate ion	HSO^-_4	1.0×10^{-2}
Phosphoric acide	H_3PO_4	7.1×10^{-3}
Citric acid	$H_3C_6H_5O_7$	7.1×10^{-4}
Nitrous acid	HNO_2	7.1×10^{-4}
Hydrofluoric acid	HF	6.8×10^{-4}
Formic acid	$HCHO_2$	1.8×10^{-4}
Barbituric acid	$HC_4H_3N_2O_3$	9.8×10^{-5}
Ascorbic acid	$H_2C_6H_6O_6$	7.9×10^{-5}
Acetic acid	$HC_2H_3O_2$	1.8×10^{-5}
Carbonic acid	H_2CO_3	4.5×10^{-7}
Hydrogen sulfide (aq)	H_2S	9.5×10^{-8}
Hydrogen sulfite ion	HSO^-_3	6.6×10^{-8}
Dihydrogen phosphate ion	H2PO$^-_4$	6.3×10^{-8}
Hypochlorous acid	HOCl	3.0×10^{-8}
Hydrogen cyanide (aq)	HCN	6.2×10^{-10}
Ammonium ion	NH^+_4	5.7×10^{-10}
Bicarbonte ion	HCO^-_3	4.7×10^{-11}
Monohydrogen phosphte ion	HPO^{2-}_4	4.5×10^{-13}
Hydrogen Sulfide ion	SH^-	1.3×10^{-14}

جدول (13-5) : قيم ثابت تأين بعض المركبات القاعدية K_b عند الدرجة 25 °C

K_b Values for Bases[a]

	Name	Formula	K_b (25 °C)
INCREASING BASE STRENGTH ↑	HYDROXIDE ION	OH^-	—
	Sulfide ion	S^{2-}	7.7×10^{-1}
	Phosphate ion	PO_4^{3-}	2.2×10^{-2}
	Carbonate ion	CO_3^{2-}	2.1×10^{-4}
	Ammonia	NH_3	1.8×10^{-5}
	Cyanide ion	CN^-	1.6×10^{-5}
	Hypochlorite ion	ClO^-	3.3×10^{-7}
	Monohydrogen phosphate ion	HPO_4^{2-}	1.6×10^{-7}
	Sulfite ion	SO_3^{2-}	1.5×10^{-7}
	Hydrogen sulfide ion	SH^-	1.1×10^{-7}
	Bicarbonate ion	HCO_3^-	2.6×10^{-8}
	Acetate ion	$C_2H_2O_3^-$	5.7×10^{-10}
	Hydrofluoric acid	$HC_6H_6O_6^-$	1.3×10^{-10}
	Barbiturate ion	$C_4H_3N_2O_3^-$	1.0×10^{-10}
INCREASING BASE STRENGTH ↑	Formate ion	CHO_2^-	5.6×10^{-11}
	Fiuoride ion	F^-	1.5×10^{-11}
	Citrate ion	$H_2C_6H_5O_7^-$	1.4×10^{-11}
	Nitrite ion	NO_2^-	1.4×10^{-11}
	Dihydrogen phosphate ion	$H_2PO_4^-$	1.4×10^{-12}
	Sulfate ion	SO_4^{2-}	9.8×10^{-13}
	Hydrogen sulfite ion	HSO_3^-	8.1×10^{-13}
	WATER	H_2O	—
	Nitrate ion	NO_3^-	Very small صغير
	Chloride ion	Cl^-	Very smal صغير
	Hydrogen sulfate ion	HSO_4^-	Very small صغير
	Bromide ion	Br^-	Very small صغير
	Iodide ion	I^-	Very small صغير
	Perchlorate ion	ClO_4^-	Very small صغير

جدول (13-6) : قيم K_a و PK_a لبعض الحموض متعددة البروتونات عند 25 °C

K_a and pK_a Values for Polyprotic Acids

Acid	H^+	K_a	pK_a
Ascorbic acid, $H_2C_6H_6O_6$	1st	$7.9X10^{-5}$	4.10 (24 °C)
	2nd	$1.6X10^{-12}$	11.79 (16 °C)
Carbonic acid, H_2CO_3	1st	$4.5X10^{-7}$	6.35
	2nd	$4.5X10^{-11}$	10.33
Citric acid $H_3C_6H_5O_7$	1st	$7.1X10^{-4}$	3.15 (18 °C)
	2nd	$1.7X10^{-5}$	4.77 (18 °C)
	3rd	$6.3X10^{-6}$	5.19 (18 °C)
Hydrogen sulfide, H_2S	1st	$9.5X10^{-8}$	7.02
	2nd	$1.3X10^{-14}$	13.89
Phosphoric acid, H_3PO_4	1st	$7.1X10^{-3}$	2.15
	2nd	$6.3X10^{-8}$	7.20
	3rd	$4.5X10^{-13}$	12.35
Sulfuric acid, H_2SO_4	1st	Large	
	2nd	$1.0X10^{-2}$	2.00
Sulfurous acid, H_2SO_3	1st	$1.2X10^{-2}$	1.92
	2nd	$6.6X10^{-8}$	7.18

جدول (13-7) ثابت حاصل ضرب الذوبانية K_{sp} لبعض الأملاح عند الدرجة 25 °C

Solubility Product Contants[a]

Type	Salt		Ions of Salt	K_{sp} (25 °C)
Halides أملاح الهالوجينات	CaF_2	⇌	$Ca^{2+} + 2F^-$	3.9×10^{-11}
	PbF_2	⇌	$Pb^{2+} + 2F^-$	3.6×10^{-8}
	AgCl	⇌	$Ag^+ + Cl^-$	1.8×10^{-10}
	AgBr	⇌	$Ag^+ + Br^-$	5.0×10^{-13}
	AgI	⇌	$Ag^+ + I^-$	8.3×10^{-17}
	$PbCl_2$	⇌	$Pb^{2+} + 2Cl^-$	1.7×10^{-5}
	$PbBr_2$	⇌	$Pb^{2+} + 2Br^-$	2.1×10^{-6}
	PbI_2	⇌	$Pb^{2+} + 2I^-$	7.9×10^{-9}
Hydroxides أملاح الهيدروكسيدات	$Al(OH)_3$	⇌	$Al^{3+} + 3OH^-$	3×10^{-34} (b)
	$Ca(OH)_2$	⇌	$Ca^{2+} + 2OH^-$	6.5×10^{-6}
	$Fe(OH)_2$	⇌	$Fe^{2+} + 2OH^-$	7.9×10^{-16}
	$Fe(OH)_3$	⇌	$Fe^{3+} + 3OH^-$	1.6×10^{-39}
	$Mg(OH)_2$	⇌	$Mg^{2+} + 2OH^-$	7.1×10^{-12}
	$Zn(OH)_2$	⇌	$Zn^{2+} + 2OH^-$	3.0×10^{-16}(c)
Sulfides أملاح الكبريتيدات	Ag_2S	⇌	$2Ag^+ + S^{2-}$	8×10^{-51}
	CdS	⇌	$Cd^{2+} + S^{2-}$	1×10^{-27}
	CoS	⇌	$Co^{2+} + S^{2-}$	5×10^{-22}(d)
	CuS	⇌	$Cu^{2+} + S^{2-}$	8×10^{-37}
	FeS	⇌	$Fe^{2+} + S^{2-}$	8×10^{-19}
	HgS	⇌	$Hg^{2+} + S^{2-}$	5×10^{-54}(e)
	NiS	⇌	$Ni^{2+} + S^{2-}$	4×10^{-20}(f)
	PbS	⇌	$Pb^{2+} + S^{2-}$	3×10^{-28}
	SnS	⇌	$Sn^{2+} + S^{2-}$	1.3×10^{-26}
	ZnS	⇌	Zn^{2+} + S2-	3×10^{-23}(g)
Carbonates أملاح الكربونات	Ag_2CO_3	⇌	$2Ag^+ + CO_3^{2-}$	8.1×10^{-12}
	$CaCO_3$	⇌	$Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	4.5×10^{-9}(h)
	$SrCO_3$	⇌	$Sr^{2+} + CO_3^{2-}$	9.3×10^{-10}
	$BaCO_3$	⇌	$Ba^{2+} + CO_3^{2-}$	5.0×10^{-9}
	$CoCO_3$	⇌	$Co^{2+} + CO_3^{2-}$	1.0×10^{-10}
	$NiCO_3$	⇌	$Ni^{2+} + CO_3^{2-}$	1.3×10^{-7}
	$ZnCO_3$	⇌	$Zn^{2+} + CO_3^{2-}$	1.0×10^{-10}
Chromates أملاح الكرومات	Ag_2CrO_4	⇌	$2Ag^{2+} + CrO_4^{2-}$	1.2×10^{-12}
	$PbCrO_4$	⇌	$Pb^{2+} + CrO_4^{2-}$	1.8×10^{-14}(i)
Sulfates أملاح الكبريتات	$CaSO_4$	⇌	$CaSO^4 + SO_4^{2-}$	2.4×10^{-5}
	$SrSO_4$	⇌	$Sr^{2+} + SO_4^{2-}$	3.2×10^{-7}
	$BaSO_4$	⇌	$Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	1.1×10^{-10}
	$PbSO_4$	⇌	$Pb^{2+} + SO_4^{2-}$	6.3×10^{-7}

مسائل محلولة في الاتزان الأيوني

1- احسب ثابت تأين حمض الخل K_a إذا علمت أن تركيزه الابتدائي (0.1 mol/L) وأن نسبة تأينه تساوي (1.34%) ؟ .

الحـــل :

لما كانت نسبة التأين 1.34% فهذا يعني أن :

كل 100 مول يتأين منها 1.34 مول

إذن كل 0.1 مول يتأين منها x

كمية الحمض المتأينة $x = \frac{1.34 \times 0.1}{100} = 0.00134$

		CH_3COOH ⇌	CH_3COO^-	$+ H^+$
1) عند البدء		0.10	0	0
2) التغير	Δ	−0.00134	+0.00134	+0.00134
3) عند الاتزان		(0.10−0.00134)	0.00134	0.00134

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(0.00134)(0.00134)}{(0.10-0.00134)} = 1.82\times10^{-5}$$

2- تبلغ قيمة ثابت تأين حمض الخل ($K_a = 1.85\times10^{-5}$) عند الدرجة 25 °C ، احسب التركيز المولي لايونات H^+ والنسبة المئوية المتأينة مـــن الحمـــض إذا علمت أن تركيزه الابتدائي يساوي (0.50 = مول/لتر) .

	CH_3COOH	$= CH_3COO^-$	$+ H^+$
1) عند البدء	0.50	0	0
2) التغير	Δ -x	+x	+x
3) عند الاتزان	(0.5 −x)	x	x

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(x)(x)}{(0.50\text{-}x)} = \frac{x^2}{(0.50\text{-}x)}$$

$$1.85\times10^{5} = \frac{x^2}{(0.50\text{-}x)}$$

يتوجب حل هذه المعادلة وهي من المرتبة الثانية لنحصل على قيمة x ، ولكن يمكن تبسيط الحل إذا علمنا أنه في المحاليل الضعيفة التأين تكون x صغيرة جداً إذا ما قورنت مع التركيز الابتدائي (0.50) ولذلك يمكن إهمال x مقابل 0.50 أي أن ($x << 0.50$)، وسوف نعتمد معيارً لمدى إمكانية إهمال x وهو:

إذا كان : $\frac{K_a}{[HA]} < 2.5\times10^{-3}$ **فيمكن إهمال قيمة x** مقابل تركيز [HA] .

وفي مثالنا نجد أن: $\frac{1.85\times10^{-5}}{(0.50)} < 2.5\times10^{-3}$ ولذلك نهمل x في المقام :

$$1.85\times10^{-5} = \frac{x^2}{0.50} \quad \Rightarrow \quad x^2 = 9\times10^{-6}$$

$$[H^+] = x = 3\times10^{-3} \quad mol/L$$

$$\text{النسبة المئوية للتأين} = \frac{\text{كمية الحمض المتأينة}}{\text{كمية الحمض الابتدائية}} \times 100 = 100\times\frac{3\times10^{3}}{0.5} = 0.6\ \%$$

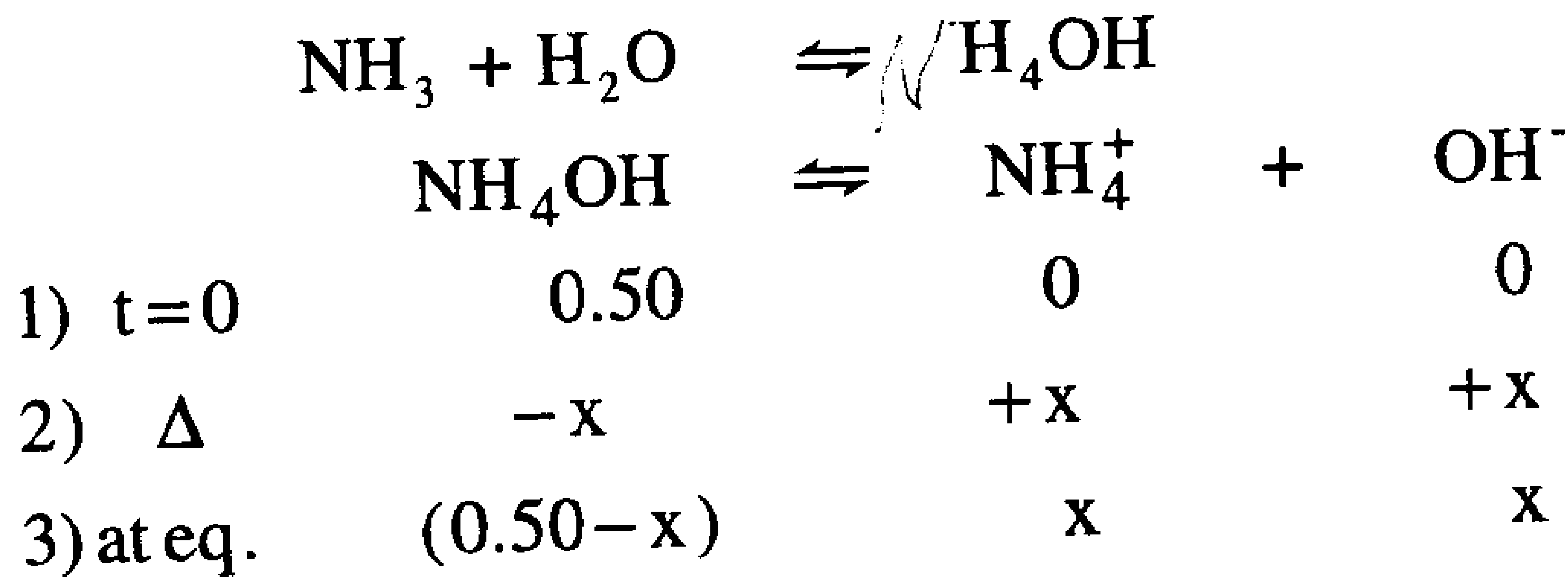
<u>ملحوظة</u>: من مقارنة نتائج المسألتين السابقتين نلاحظ أثر التخفيف على التأين :

المسألة	تركيز الحمض الابتدائي (مول/ل)	النسبة المئوية للتأين
1	0.1	1.34
2	0.5	0.6

أي أنه **بازدياد تخفيف** المحلول **يزداد تأين** الحمض الضعيف .

3 – ثابت التأين K_b يساوي 1.8×10^{-5} عند الدرجة $25\ ^oC$ لمحلول غاز الأمونيا في الماء . احسب تركيز أيونات H^+ و pH المحلول ، إذا علمت أن التركيز الابتدائي يساوي (0.50 مول/لتر) .

الحل :



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH$$

	NH_4OH	$\rightleftharpoons$ NH_4^+	+ OH^-
1) t=0	0.50	0	0
2) Δ	−x	+x	+x
3) at eq.	(0.50−x)	x	x

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{(x)(x)}{(0.50-x)}$$

يجوز إهمال x مقابل 0.50 لأن : $\frac{K_b}{[HB]} < 2.5\times10^{-3}$ ومنه :

$$x^2 = (0.50)(1.8\times10^{-5}) \Rightarrow x = [OH^-] = 3\times10^{-3}\ \text{mol/L}$$

وبمعلومية :

$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ نجد أن :

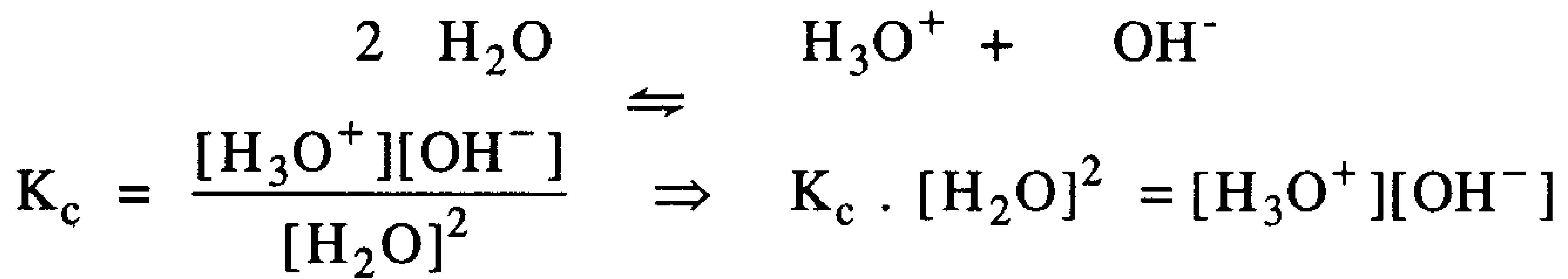
$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{3\times10^{-3}} = 3.3\times10^{-12}\quad \text{mol / L}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log[3.3\times10^{-12}]$$
$$= 12 - \log 3. = 12 - 0.519 = 11.48$$

4-بماذا تختلف معادلة ثابت تأين الماء K_w عن ثابت الاتزان الذاتي للماء K_c ؟

الحـــــل :

ثابت الاتزان الذاتي للماء K_c هو ثابت كيميائي يدخل فيه تركـــيز المـــاء غير المتأين ، أما ثابت تأين الماء فهو ثابت آخر يساوي ثابت الاتزان الذاتي للمـــاء مضروباً بالرقم (55.6)، أي (55.6 التركيز المولاري للماء) :



$$2\ H_2O \leftrightharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$$K_c = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \Rightarrow K_c\ .\ [H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-]$$

$$K_c\ .\ [55.6]^2 = [H_3O^+][OH^-]$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$$\therefore \quad K_w = K_c\ .\ [55.6]^2$$

5- كيف نعرّف المحاليل الحامضية ، والقاعدية ، والمتعادلة في الماء :

آ) بمفهوم $[H^+]$ و $[OH^-]$.   ب) بمفهوم pH .

الحـــــل :

- **المحلول الحامضي** : يكون فيه :

$10^{-7} > [H^+]$ أو $[OH^-] < [H^+]$

$10^{-7} < [OH^-]$ أو $[H^+] > [OH^-]$

$7 > pH$

- **المحلول القاعدي : يكون فيه :**

$10^{-7} > [OH^-]$ أو $[H^+] < [OH^-]$

$10^{-7} < [H^+]$ أو $[OH^-] > [H^+]$

$7 < pH$

– المحلول المتعادل : يكون فيه :

$[H^+] = [OH^-]$ أو $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

$pH = 7$

6– تزداد قيمة K_w للماء بارتفاع درجة الحرارة .

آ) ما هو تأثير ارتفاع درجة الحرارة على pH الماء النقي ؟ (هل يزداد أم ينقص ، أم يبقى دون تغير) ؟ .

ب) هل يصبح الماء النقي أكثر حموضة أم قاعدية بارتفاع درجة حرارته أم يبقى معتدلاً ؟

جـ) فسر أو اشرح أجوبتك في آ ، ب .

الحــــل :

آ) بارتفاع درجة الحرارة تزداد قيمة K_w بمقادير صغيرة (نظـراً لضعف تأين الماء) ومن ثم يزداد ناتج ضرب المقادير $[H^+]$ و $[OH^-]$، ولما كان الاتزان الذاتي للماء ينزاح نحو اليمين بارتفاع درجة الحرارة ويعطي مقادير متساوية من أيونات H^+ و OH^- ، لذلك فإن pH سوف يزداد ، ويزداد بالمقابل pOH ويزداد كذلك pK_w .

ب) يبقى الماء النقي متعادلاً بارتفاع درجة الحرارة نظراً لازدياد تركيز كل من أيونات H^+ و OH^- بنفس المقدار .

7– عند درجة حرارة جسم الإنسان $37\ ^oC$ تبلغ قيمة ثابت تأين الماء $K_w = 2.4 \times 10^{-14}$. احسب تركيز أيونات H^+ و OH^- و pH ، pOH و pK_w . ما العلاقة بين pH ، pOH و pK_w عند تلك الدرجة .

الحــــل :

إن تركيز H^+ و OH^- متساويان ، ولنفرض أن قيمة كل منهما تساوي x (مول/لتر) .

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

$$2.4\times10^{-14} = (x)(x) = x^2 \Rightarrow x = \sqrt{2.4\times10^{-14}} = 1.549\times10^{-7}$$

$$x = [H^+] = [OH^-] = 1.549\times10^{-7} \quad mol/L$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(1.549\times10^{-7}) = 7 - \log 1.549 = 6.81$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(1.549\times10^{-7}) = 7 - \log 1.549 = 6.81$$

$$pK_w = -\log[K_w] = -\log(2.4\times10^{-14}) = 14 - \log 2.4 = 13.62$$

$$pK_w = pH + pOH$$

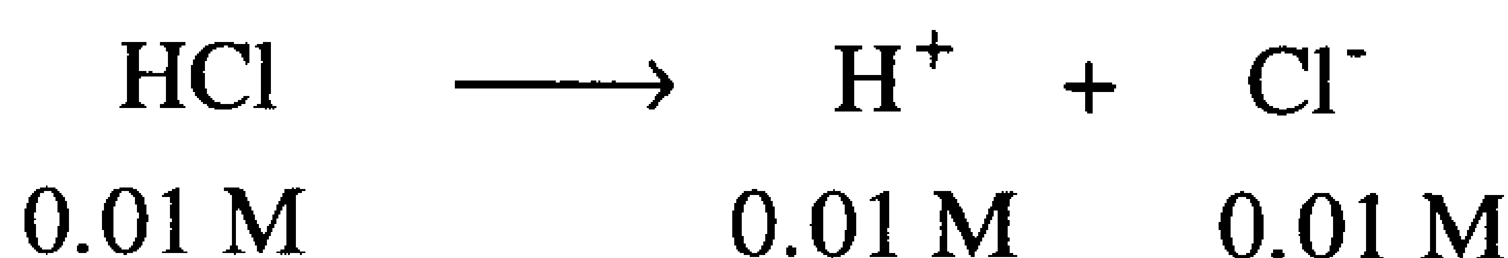
$$13.62 = 6.81 + 6.81$$

تبقى العلاقة pK_w تساوي مجموع قيمتي PH ، pOH صحيحة عند درجـــــة حرارة جسم الانسان .

8- بافتراض أن HCl في محلول مخفف يكون متأينا بنسبة 100 %. ما هـــو pH محلول تركيزه (0.01 M) ؟

الحــل :

حمض الهيدروكلوريك هو حمض قوي يكون متأينا بالكـــامل (100 %) فـــي محلول مخفف ولذلك نجد :



$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

$$0.01\ M \qquad 0.01\ M \qquad 0.01\ M$$

$$[H^+] = 0.01\,M = 1.0\times10^{-2}\ M$$

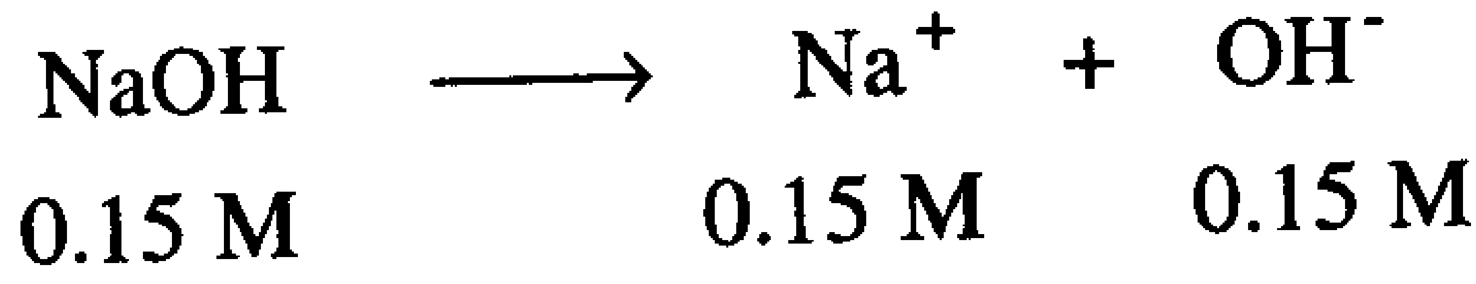
$$pH = -\log[H^+] = -\log(1.0\times10^{-2}) = 2 - \log(1.0) = 2.00$$

9- حضر محلول من هيدروكسيد الصوديوم بإذابة (6.0 gm) من NaOH في لتر من المحلول . بافتـــراض أن التأيـــن تام (100 %) ، ما قيمة pOH و pH المحلول

الحـــــل : نحسب تركيز المحلول مقدرا بعدد المولات المذابة في لتر منه :

$$n = \frac{m}{M} = \left(\frac{6.0\ \text{gm}}{40\ \text{gm/mol}}\right) = 0.15\ \text{mol}$$

هذه الكمية أذيبت في كمية من الماء ثم زيد الحجم إلى لتر واحد ، وهكـــذا يكـون تركيز هيدروكسيد الصوديوم هو 0.15 M أي (مولاري) .



$$[OH^-] = 0.15\,M = 15\times10^{-2}$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log\left(15\times10^{-2}\right) = 2 - \log 15 = 0.82$$

$$pH = pK_w - pOH = 14 - 0.82 = 13.18$$

10– يساوي pK_a لأجل HCN 9.21 ، ويساوي لأجل HF 3.17 ، أيهما قاعدة برونشتد الأقوى CN^- أم F^- .

الحـــل :

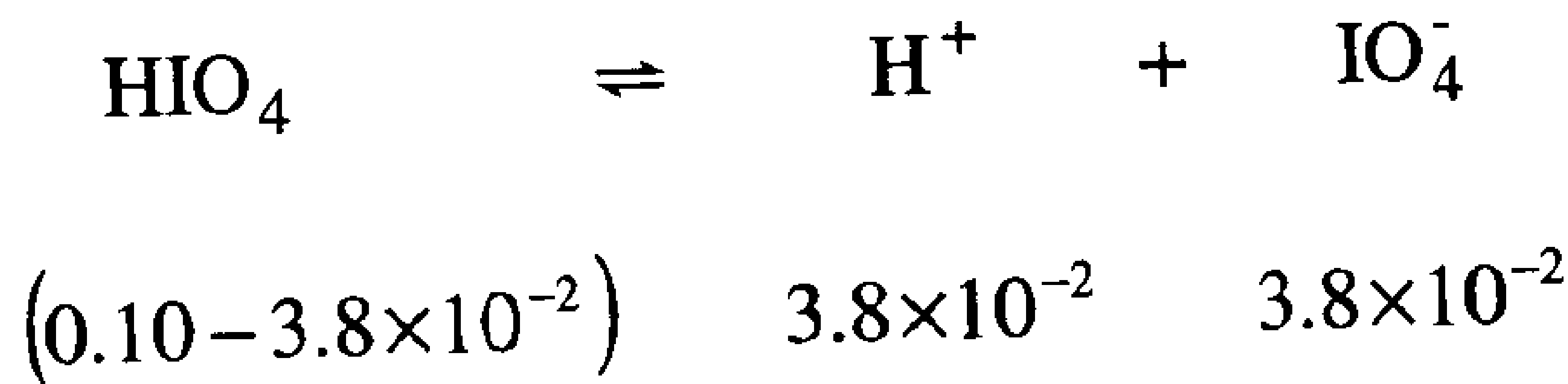
تذكر أن العلاقة بين pK_a وقوة الحمض عكسية أي أن الحمض ذو قيمـــة pK_a الأكبر هو الأضعف .

إذن حمض HCN هو الأضعف من حمض HF .

وتذكر أيضاً أن الحمض الأضعف يرافقه قاعدة أقوى وأن الحمض الأقوى يرافقـــه قاعدة أضعف ، لذلك يكون CN^- هي القاعدة الأقوى .

11– يعد حمض فوق اليود HIO_4 (بيرايوديك)عامل أكسده وحمض متوسط القوة ، ويساوي تركيز H^+ $(3.8\times10^{-2}\ \text{mol/L})$ في محلول (0.10 M) ، احســب K_a و PK_a لهذا الحمض .

الحـــل :



$$K_a = \frac{[H^+][IO_4^-]}{[HIO_4]} = \frac{(3.8\times10^{-2})^2}{(0.10-3.8\times10^{-2})} = \frac{1.44\times10^{-3}}{0.062} = 0.023 = 2.3\times10^{-2}$$

$$pK_a = -\log K_a = -\log\left(2.3\times10^{-2}\right) = 2 - \log 2.3 = 1.64$$

12- يعد بـــارا أمينو حمض البنزويك (PABA) مادة فعالة للحماية مـــن أشـــعة الشمس ، وتستخدم أملاحه بكثرة في صناعة المراهم التي تحمي من أشعة الشمس . الحمض الذي سنرمز له (H-Paba) هو حمض ضعيف لـــه $pK_a = 4.92$ عنـد $25\ ^oC$. ما قيمة $[H^+]$ و pH لمحلول تركيزه (0.03 M) مـــن هـذا الحمض .

الحـــل :

$$pK_a = -\log K_a \Rightarrow \log K_a = -PK_a$$

$$\log K_a = -4.92 \quad \Rightarrow \quad K_a = 1.20\times10^{-5}$$

	H – Paba	⇌	H^+ +	$Paba^-$
t=0	0.03		0	0
Δ	- x		+ x	+ x
at eq.	(0.03 - x)		x	x

$$K_a = \frac{[H^+][Paba^-]}{[H-Paba]} = 1.2\times10^{-5} = \frac{(x)(x)}{(0.03-x)} = \frac{x^2}{(0.03-x)}$$

يمكن إهمال x مقابل 0.03 وذلك لأن $\frac{K_a}{[HA]} < 2.5\times10^{-3}$ ولذلك نجد :

$$1.2\times10^{-5} = \frac{x^2}{0.03} \Rightarrow x^2 = 1.2\times10^{-5}\times0.03 = 3.6\times10^{-7}$$

$$x = [H^+] = 6.0\times10^{-4} \quad mol/L$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log\left(6.0\times10^{-4}\right)$$

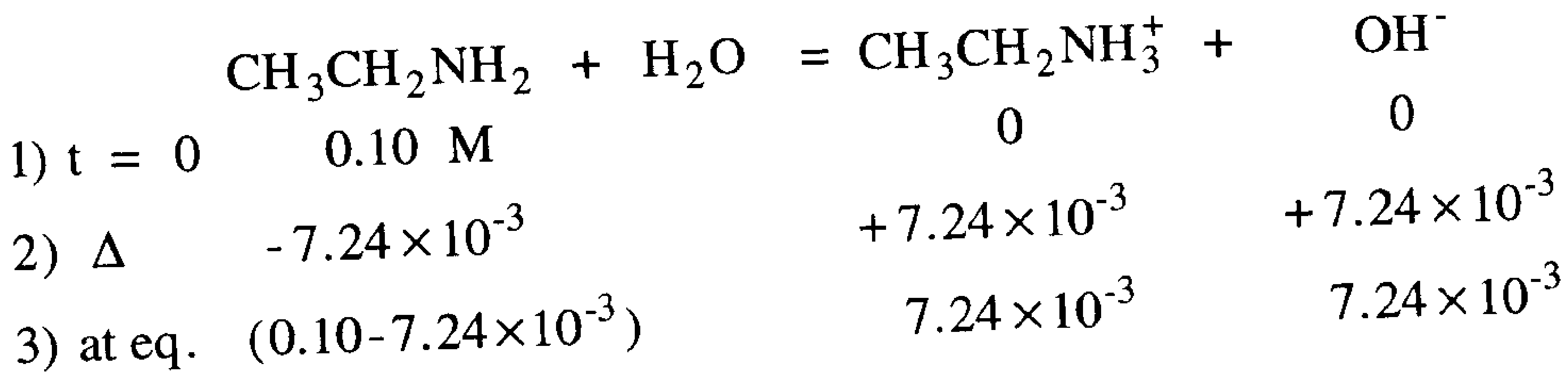
$$= 4 - \log(6.0) = 3.22$$

13- مركب ايثل أمين $CH_3CH_2NH_2$ ، له رائحة نفاذة مثل الامونيا ، إنه قاعدة برونشتد . محلول تركيزه $(0.10\ M)$ له $PH = 11.86$ ، احسب K_b و pK_b ثم أوجد pK_a للحمض المرافق $CH_3CH_2NH_3^+$.

الحــــل :

$$pOH = 14 - pH = 2.14$$

$$pOH = -\log[OH^-] \Rightarrow \log[OH^-] = -POH = -2.14$$
$$[OH^-] = 7.24\times10^{-3}$$



	$CH_3CH_2NH_2$	$+\ H_2O\ =$	$CH_3CH_2NH_3^+$	$+\ OH^-$
1) t = 0	0.10 M		0	0
2) Δ	-7.24×10^{-3}		$+7.24\times10^{-3}$	$+7.24\times10^{-3}$
3) at eq.	$(0.10-7.24\times10^{-3})$		7.24×10^{-3}	7.24×10^{-3}

$$K_b = \frac{[CH_3CH_2NH_3^+][OH^-]}{[CH_3CH_2NH_2]}$$

$$K_b = \frac{(7.24\times10^{-3})^2}{(0.10-7.24\times10^{-3})} = \frac{5.248\times10^{-5}}{0.0928} = 5.65\times10^{-4}$$
$$pK_b = -\log K_b = -\log(5.65\times10^{-4}) = 3.25$$

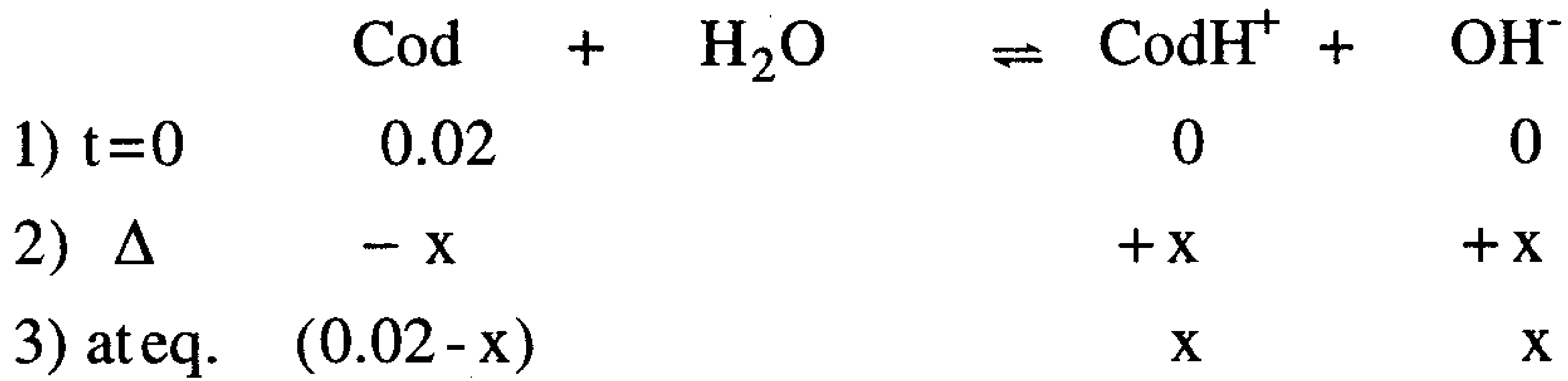
$$pK_a + pK_b = 14 \Rightarrow pK_a = 14 - pK_b$$
$$pK_a = 14 - 3.25 = 10.75$$

14- الكودئين دواء ممتاز للسعال يستخلص من الحشيش الخـــام ، وهـــو قـــاعدة ضعيفة له $pK_b = 5.79$. مـــا درجة حموضة محلول من الكودئين تركـــيزه $(0.02\ M)$ ؟ (استخدم رمزاً لصيغة الكودئين) .

الحـــــل :

$$pK_b = -\log K_b$$

$$\log K_b = -PK_b = -5.79 \Rightarrow K_b = 1.62\times10^{-6}$$



	Cod	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	$CodH^+$	+	OH^-
1) t=0	0.02				0		0
2) Δ	− x				+ x		+ x
3) at eq.	(0.02 - x)				x		x

$$K_b = \frac{[CodH^+][OH^-]}{[Cod]} = 1.62\times10^{-6} = \frac{x^2}{(0.02\text{-}x)}$$

يمكن إهمال x مقابل (0.02) نظراً لصغرها ولأن $\left(\frac{K_b}{[Cod.]} < 2.5\times10^{-3}\right)$ ∴

$$1.62\times10^{-6}\times0.02 = x^2 \quad \Rightarrow \quad x = 1.8\times10^{-4} \quad mol/L$$

$$[OH^-] = 1.8\times10^{-4} \quad mol/L$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(1.8\times10^{-4}) = 3.75$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 3.75 = 10.25$$

15- عقاقير كثيرة هي قاعدة برونشتد وتحضر محاليلها بإذابة أملاحها لأنها أكـــثر ذوبانية مع الأحماض القوية . المورفين عقار يزيل الألم وهو ضعيف الانحلالية في الماء ولكن ملحه نترات المورفين يذوب كلياً ، سوف نمثل المورفين بـــالرمز Mor والحمض المرافق له $(HMor^+)$. يساوي pK_b للمورفين 5.79 ، ما قيمـــة pK_a للحمض المرافق وكم ستكون درجة الحموضـــة المحســـوبة مـــن أجـــل محلـــول $(HMor^+)$ تركيزه (0.2 M) ؟

الحــــل :

$$pK_a + pK_b = 14 \Rightarrow pK_a = 14 - pK_b$$

$$pK_a = 14 - 5.79 = 8.21 = -\log K_a$$
$$\log K_a = -8.21 \Rightarrow K_a = 6.17\times10^{-9}$$

	$HMor^+$	=	H^+	+	Mor^-
1) t=0	0.20		0		0
2) Δ	- x		+ x		+ x
3) at eq.	(0.20 - x)		x		x

$$K_a = \frac{[H^+][Mor^-]}{[HMor^+]} = 6.17\times10^{-9} = \frac{x^2}{(0.20-x)}$$

$$x^2 = 1.23\times10^{-9} \Rightarrow x = [H^+] = 3.51\times10^{-5} \quad mol/L$$
$$pH = -\log[H^+] = -\log(3.51\times10^{-5}) = 4.46$$

16- محلول مائي مشبع بمركب H_2S تركيزه حوالي (0.10 M) ، إذا علمــت أن $K_{a_1} = 1.1\times10^{-7}$ وأن $K_{a_2} = 1.0\times10^{-14}$ ، احسب تركيز كل الأيونـــات الموجودة في المحلول .

الحــــل :

	H_2S	$\rightleftharpoons$	H^+	+	HS^-	K_{a1}
1) t=0	0.10 M		0		0	
2) Δ	- x		+ x		+ x	
3) at eq.	(0.10 - x)		x		x	

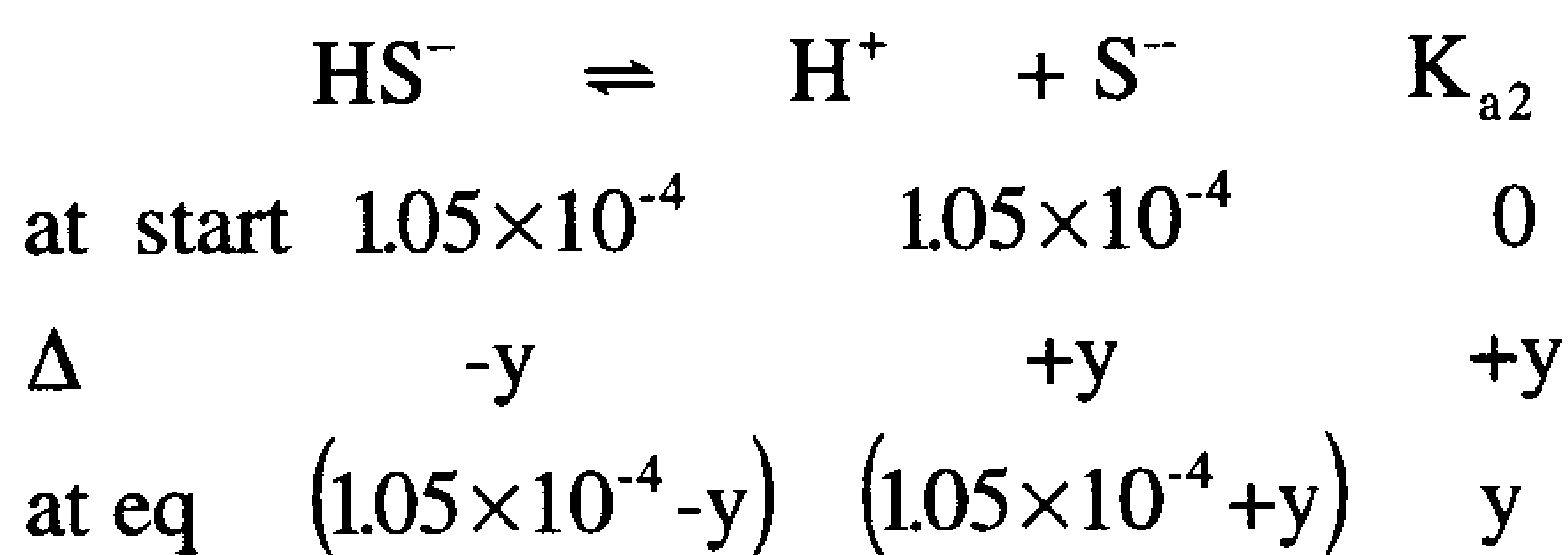
$$K_{a1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1.1\times10^{-7} = \frac{x^2}{(0.10-x)}$$

بما أن $\frac{K_{a1}}{[H_2S]} < 2.5\times10^{-3}$ فيمكن إهمال x في المقام مقـــابل 0.10 بســبب صغرها :

$$x^2 = 1.1\times10^{-7}\times0.10 = 1.1\times10^{-8} \quad\Rightarrow\quad x = 1.05\times10^{-4}$$

$$\left[H^+\right] = \left[HS^-\right] = 1.05\times10^{-4}\ \text{mol/L}$$

تعد هذه التراكيز كتراكيز ابتدائية للمرحلة الثانية من الاتزان :



	HS^- ⇌	H^+	$+ S^{--}$ K_{a2}
at start	1.05×10^{-4}	1.05×10^{-4}	0
Δ	-y	+y	+y
at eq	$(1.05\times10^{-4}-y)$	$(1.05\times10^{-4}+y)$	y

$$K_{a2} = \frac{\left[H^+\right]\left[S^{--}\right]}{\left[HS^-\right]} = 1.0\times10^{-14} = \frac{(1.05\times10^{-4}+y)(y)}{(1.05\times10^{-4}-y)}$$

نلاحظ هنا أنه يمكن إهمال y مقابل 1.05×10^{-4} ، نظراً لصغرها ولذلك فـــهي تهمل في البسط والمقام ، نجد بعد ذلك :

$$y = \left[S^{--}\right] = 1.0\times10^{-14} \qquad \text{mol/L}$$

وتكون تراكيز كل الايونات في المحلول بعد استقرار الاتزانين الأول والثـــاني كما يلي :

$$\left[S^{--}\right] = 1.0\times10^{-14}$$

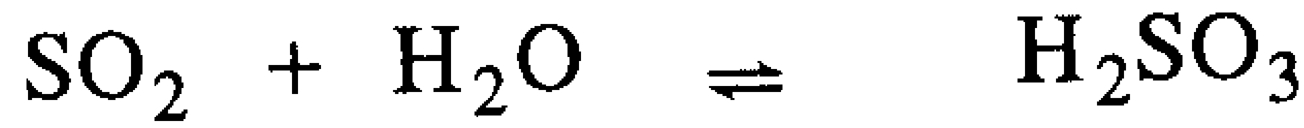
$$\left[H^+\right] = (1.05\times10^{-4} + 1.0\times10^{-14}) \approx 1.05\times10^{-4}$$

$$\left[HS^-\right] = (1.05\times10^{-4} - 1\times10^{-14}) \approx 1.05\times10^{-4}$$

$$[H_2S] = (0.1 - 1.05\times10^{-4}) \approx 0.10$$

لاحظ أن معظم التراكيز الأساسية للأيونات تأتي من التوازن الأول أما الثاني فمساهمته ضعيفة في قيمة التراكيز وهذا واضح من كون $K_{a_1} >> K_{a_2}$.

17- لدى احتراق الفحم أو النفط أو أحد مشتقاته الحاوية على الكبريت ، يتشكل ثاني أكسيد الكبريت SO_2 الذي ينحل في ماء المطر (أو الرطوبة) ويتفاعل مع قسم منه ليشكل حمض الكبريتوز (H_2SO_3) وفق التفاعل التالي : (يطلق على هذه الظاهر اسم الأمطار الحامضية) :



$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$

آ) هل يعد هذا الحمض ضعيف أو متوسطاً أو قوياً ؟ .

ب) اكتب تعبير K_{a1} و K_{a2} .

جـ) ثاني أكسيد الكربون ينتج كذلك من احتراق الفحم أو مشتقات النفط ، ويتفاعل بشكل مشابه مع الماء معطياً حمض الكربونيك ، اكتب التفاعل المتوازن وتعبير K_a لمرحلتي الاتزان .

د) أي الحمضين أقوى : حمض الكربونيك أم الكبريتوز ؟ .

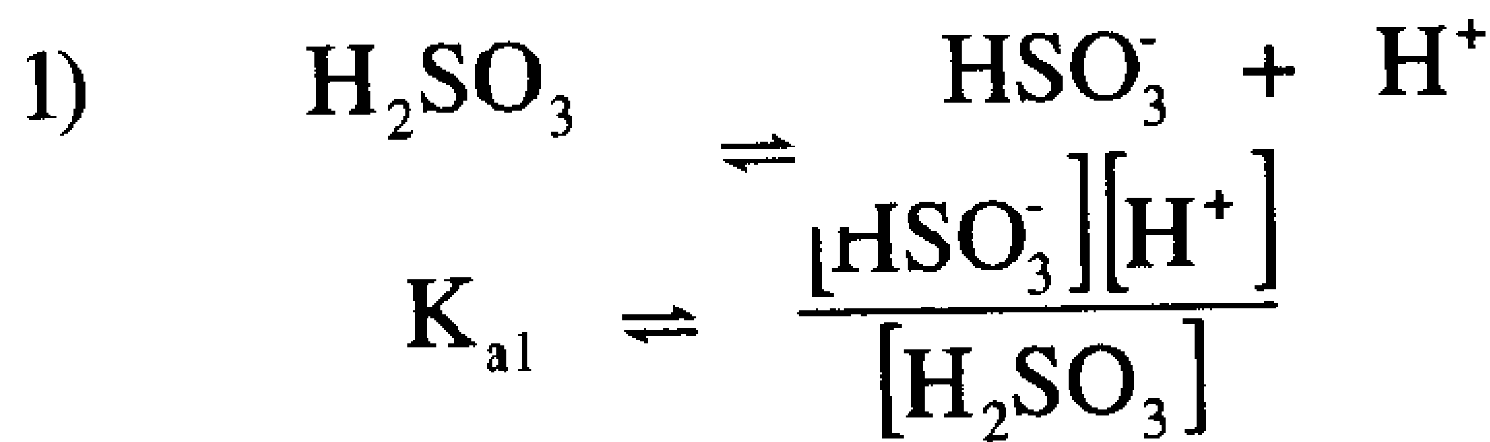
الحـــل :

آ) بالتدقيق في قيم ثوابت التأين لحمض الكبريتوز نجد أن :

$$K_{a1} = 1.2\times10^{-2} \qquad Ka_2 = 6.6\times10^{-8}$$

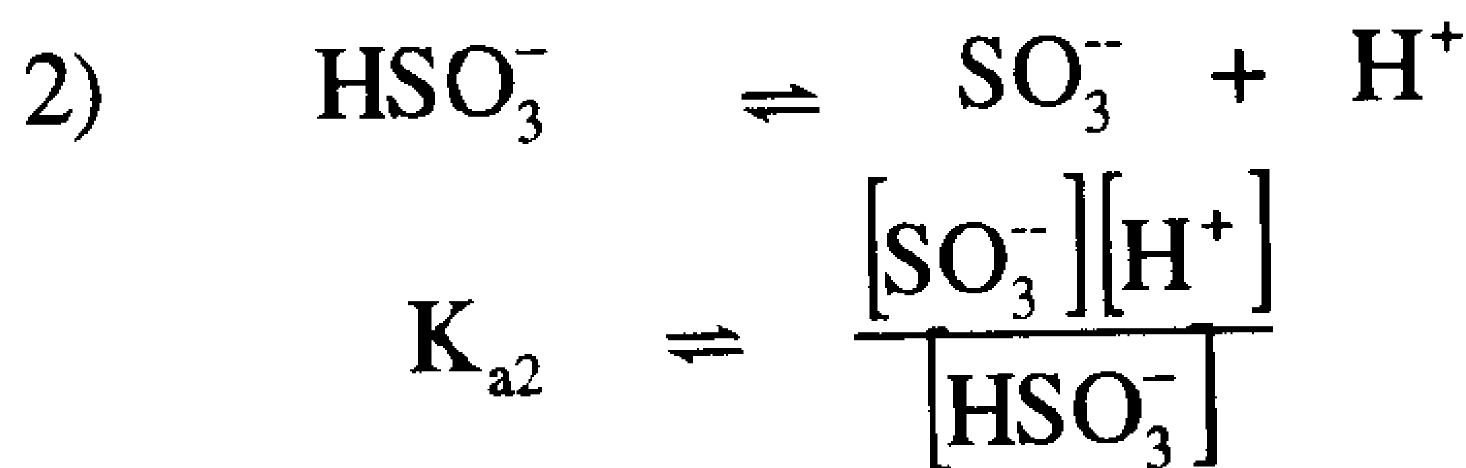
وهذا يدل على أن الحمض متوسط .

ب)



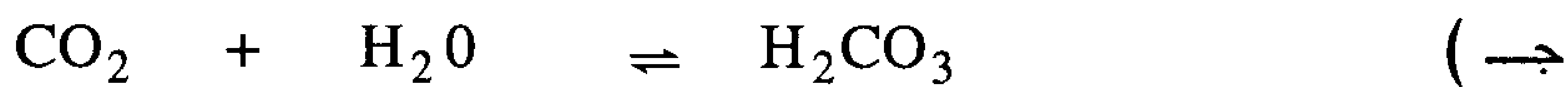
$$1)\quad H_2SO_3 \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+$$

$$K_{a1} = \frac{[HSO_3^-][H^+]}{[H_2SO_3]}$$



$$2)\quad HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{--} + H^+$$

$$K_{a2} = \frac{[SO_3^{--}][H^+]}{[HSO_3^-]}$$

جـ)


$$CO_2 + H_20 \rightleftharpoons H_2CO_3$$



$$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \qquad K_{a1}$$



$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{--} + H^+ \qquad K_{a2}$$

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \quad ; \quad K_{a2} = \frac{[CO_3^{--}][H^+]}{[HCO_3^-]}$$

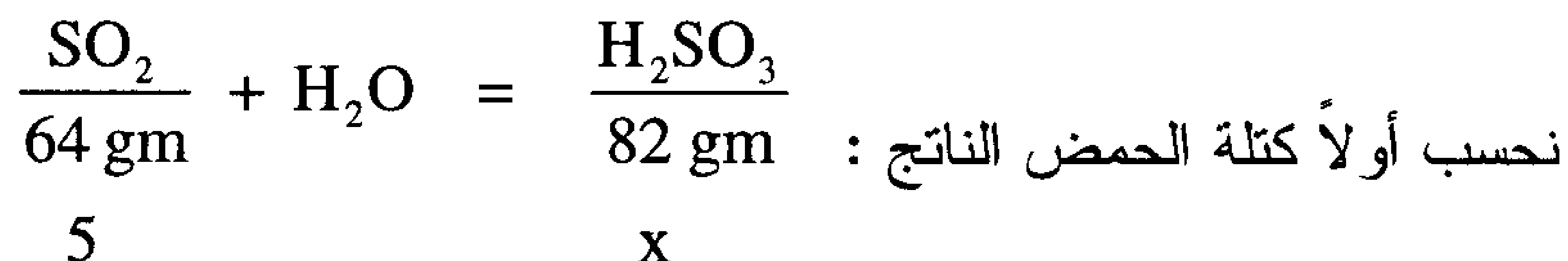
د) قوة الحمض تتناسب طرداً مع قيمة K_a ولدى مقارنة K_a للحمضين نجد :

$$K_{a1}(H_2SO_3) = 1.2\times10^{-2} \quad ; \quad K_{a1}(H_2CO_3) = 4.5\times10^{-7}$$

إذن حمض الكبريتوز أقوى من حمض الكربونيك .

18-احسب تركيز H^+ و SO_3^{--} في محلول حمض الكبريتوز الذي حضّر بإذابة (5.0 gm) من غاز SO_2 في كمية كافية من الماء ليصبح الحجم النهائي للمحلول (1 لتر) .

نحسب أولاً كتلة الحمض الناتج :



$$\underset{\substack{64\,gm\\5}}{SO_2} + H_2O = \underset{\substack{82\,gm\\x}}{H_2SO_3}$$

كتلة حمض الكبريتوز الناتج :

$$x = \frac{5\times82}{64} = 6.41 \ gm$$

عدد مولات الحمض الناتج :

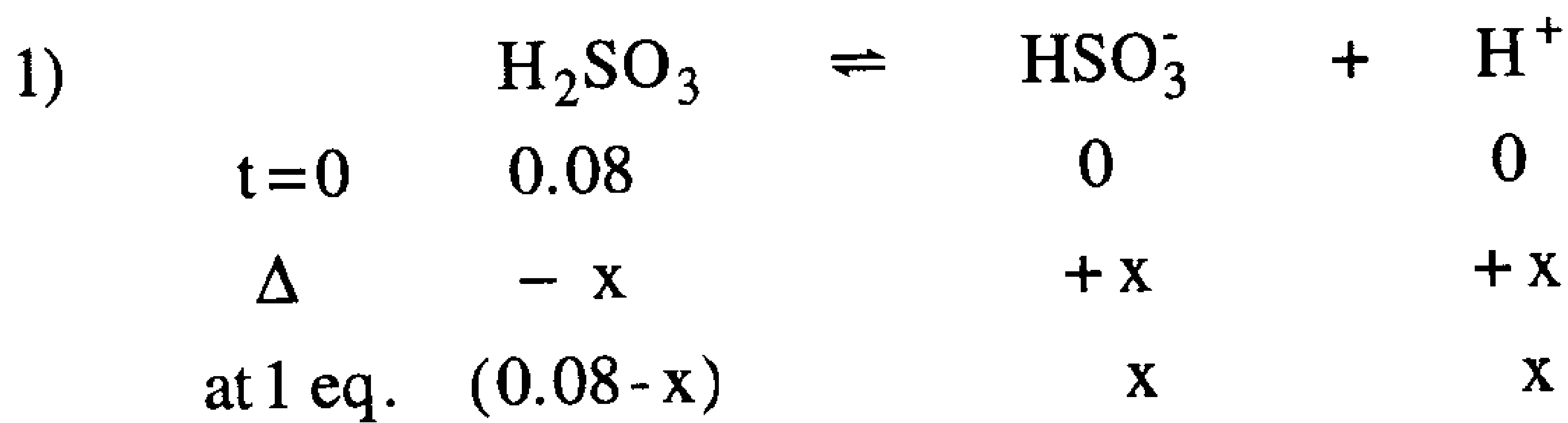
$$n = \frac{m}{M} = \frac{6.41}{82} = 0.08 \quad mol$$

تركيز حمض الكبريتوز الناتج:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{0.08\ mol}{1\ L} = 0.08 \quad mol/L$$

بما أن حمض الكبريتوز ضعيف فإنه يتأين على مرحلتين ، ومن الجدول (4-13) نجد أن :

$$K_{a_1} = 1.2\times10^{-2}\ ;\ K_{a_2} = 6.6\times10^{-8}$$



1)	H_2SO_3	$\rightleftharpoons$	HSO_3^-	+	H^+
t=0	0.08		0		0
Δ	$-x$		$+x$		$+x$
at 1 eq.	$(0.08-x)$		x		x

$$K_{a1} = \frac{[HSO_3^-][H^+]}{[H_2SO_3]} = 1.2\times10^{-2} = \frac{x^2}{0.08-x}$$

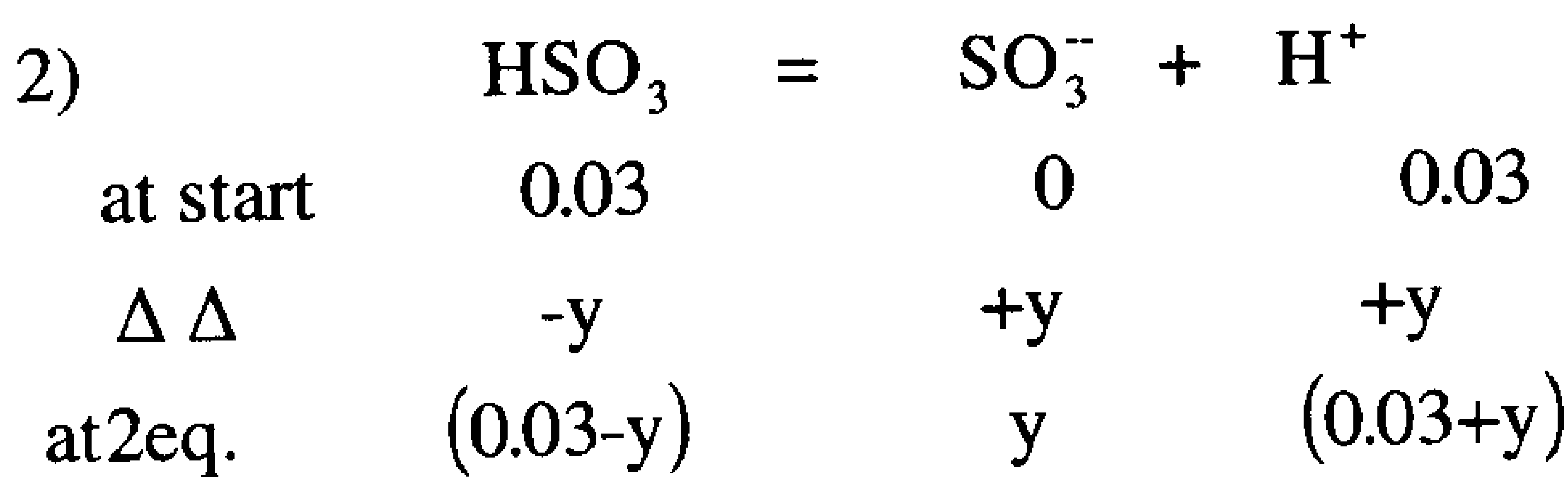
$$x^2 = 1.2\times10^{-2}(0.08-x) = 9.6\times10^{-4} - 1.2\times10^{-2}x$$

$$x^2 + 1.2\times10^{-2}x - 9.6\times10^{-4} = 0$$

$$x = \frac{-b\mp\sqrt{b^2-4ac}}{2a} = \frac{-1.2\times10^{-2}\mp\sqrt{1.44\times10^{-4}+3.98\times10^{-3}}}{2}$$

$$= \frac{-1.2\times10^{-2}\mp0.064}{2} \Rightarrow x_1 = -0.038\ ;\ x_2 = 0.026\approx0.03$$

$$[H^+] = [HSO_3^-] = 0.03$$



2)	HSO_3	=	SO_3^{--}	+	H^+
at start	0.03		0		0.03
$\Delta\ \Delta$	-y		+y		+y
at2eq.	(0.03-y)		y		(0.03+y)

$$K_{a2} = \frac{[SO_3^{--}][H^+]}{[HSO_3^-]} = 6.8\times10^{-8} = \frac{(y)(0.03+y)}{(0.03-y)}$$

تهمل y مقابل 0.03 في كل من البسط والمقام ، لذلك تبسط المعادلة إلى :

$$6.8\times10^{-8} = \frac{(y)\,(0.03)}{(0.03)} = y$$

$$[SO_3^{-}] = 0.03 \quad mol/L$$

$$[H^+] = 0.03 + 6.8\times10^{-8} \approx 0.03 \quad mol/L$$

$$[HSO_3^{-}] = 0.03 \quad mol/L$$

19- يساوي K_{b1} لمركب ثنائي اتيـــل أميــن $H_2NCH_2CH_2NH_2$ 3.6×10^{-4} ويساوي $K_{b2} = 5.4\times10^{-7}$ ، ولأجل مركب الـــهيدرازين $(H_2H - NH_2)$ يساوي $K_{b1} = 9.8\times10^{-7}$ ويساوي $K_{b2} = 1.3\times10^{-15}$.

آ) من مقارنة قيم K_{b1} لكل مركب ، بين أي المركبين قاعدة أقوى ، وبكم مرة ؟

ب) اشرح سبب الفرق في القاعدية بين المركبين ؟

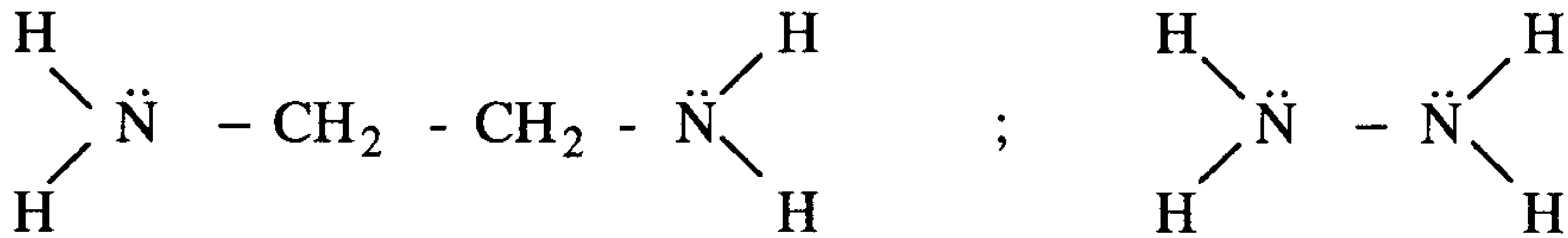
ج) بين بكــم مرة يكــون K_{b1} أكبر بالمقارنــة مــع K_{b2} ولأجل كــل مركب فســر السبب في الفرق بقيم K_{b1} و K_{b2} .

الحـــــل :

آ) كلما زادت قيمة K_b دلّ ذلك على قوة أكبر للقاعدة ولذلك من مقارنة قيــم K_{b1} لكل من ثنائي اثيل أمين والهيدرازين نجد أن ثنائي اتيل أمين هو القاعدة الأقــوى ، ولكي نتبين بكم مرة ننسب قيم K_b إلى بعضها فنجد :

$$\frac{K_{b1}(H_2NCH_2CH_2NH_2)}{K_{b1}(H_2N - NH_2)} = \frac{3.6\times10^{-4}}{9.8\times10^{-7}} = 367.3 \qquad \text{مره}$$

ب) بالتدقيق في البنية الإلكترونية التالية لكلا المركبين نتبين المطلوب :



قاعدة لويس هي الذرة المانحة لزوج من الإلكترونات وان مجموعة CH_2 تعــد دافعة للإلكترونات ممــا يزيد الكثافة الإلكترونية فوق ذرتي N ، وعلـــى العكـــس

تكون الكثافة الإلكترونية أقل في ذرتي N في مركب الهيدرازين ممـــا يجعلـه قاعدة أضعف .

جـ)
$$H_2NCH_2CH_2NH_2 \qquad \frac{K_{b1}}{K_{b2}} = \frac{3.6\times10^{-4}}{5.4\times10^{-7}} = 6.7\times10^{2}$$

$$H_2N-CH_2 \qquad \frac{K_{b1}}{K_{b2}} = \frac{9.8\times10^{-7}}{1.3\times10^{-15}} = 7.5\times10^{8}$$

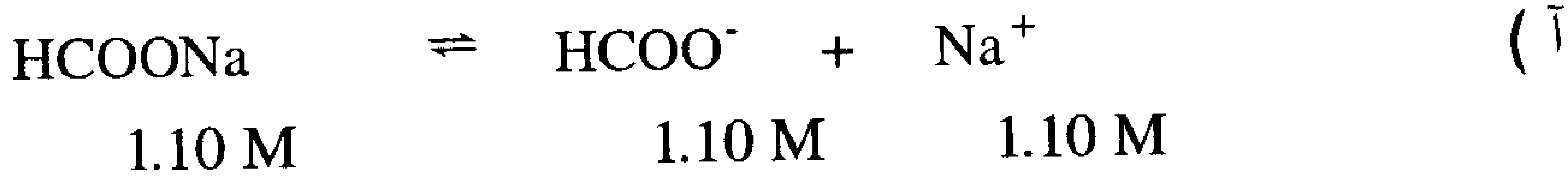
20- محلول يحوي حمض النمليك (HCOOH) تركيزه (0.90 M) كما يحوي نملات الصوديوم (HCOONa) بتركيز (1.10 M) .

آ) احسب pH المحلول علماً أن $(K_a = 1.8\times10^{-4})$ لحمض النمليك .

ب) أضفنا (10 سم^3) من محلول HCl ذو التركيز(1.0 M) إلى (100 سم^3) من محلول (حمض النمل - نملات الصوديوم)، ما قيمـــة pH بعـد اســتتباب التوازن ؟

الحـــل :

آ)



$$pK_a = -\log K_a = 3.745$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[anion]}{[acid]} = 3.745 + \log\frac{[1.10]}{[0.90]}$$

$$= 3.745 + 0.087 = 3.83$$

ب) نحسب عدد مولات كل من حمض النمليك والنملات فـــي (100سـم^3) مــن المحلول قبل إضافة HCl ، كما نحسب عدد مولات HCl المضافة فنجد :

$$HCOOH\ :\ (100\ ml) \times \frac{0.90}{1000} = 0.090\ \ mol$$

$$HCOONa : (100\ ml) \times \frac{1.0}{1000} = 0.1\ \ mol$$

$$HCl\ :\ (10\ ml) \times \frac{1.0}{1000} = 0.01\ \ mol$$

إن إضافة 1.0سم^3 من HCl يكافئ إضافة (0.01 مول) من H^+ وهذه الكمية سوف تتفاعل مع كمية مكا ⇌ $HCOO^-$ لتشكل (0.01 مـــول) مــن حمــض النمليك وفق المناقشة التالية :

	H^+	+	$HCOO^-$	=	HCOOH
at start	0.01		0.10		0.09
Δ	-0.01		-0.01		+0.01
at eq.	0.0		0.09		0.10

إن إضافة 10 سم^3 من HCl إلى 100 سم^3 من المحلول يجعـــل حجـم المحلول (110 سم^3) لذلك تصبح التراكيز عند الاتزان :

$$[HCOOH] = \frac{0.10\ \ mol}{0.110\ \ L} = 0.909\ \ M$$

$$[HCOO^-] = \frac{0.09\ \ mol}{0.110\ \ L} = 0.818\ \ M$$

$$pH = 3.745 + \log \frac{0.818}{0.909} = 3.745 - 0.045 = 3.7$$

21– ما هو pH محلـــول حضـــر بمـــزج (100 ســـم^3) مـــن NaOH تركـــيزه (0.001 M) مع (900سم^3) من HCl تركيزه (0.20 M) ؟

الحـــــل :

عدد مولات NaOH المضافة $\frac{100}{1000}\times 0.001 = 1.0\times10^{-4}$ mol

$$[NaOH] = \frac{1.0\times10^{-4}\ mol}{1.0\ L} = 1.0\times10^{-4}\quad mol/L$$



$$NaOH \longrightarrow Na^{+} + OH^{-}$$

$$1.0\times10^{-4} \qquad 1.0\times10^{-4} \qquad 1.0\times10^{-4}$$

$$[OH^{-}] = 1.0\times10^{-4}\quad mol/L$$

$$pOH = -\log(OH^{-}) = -\log(1.0\times10^{-4}) = 4.0$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 4.0 = 10.0$$

22 -أراد طالب تحضير (250 سم^3) من محلول منظم لــه (pH = 9.00) ، كــم جراماً من كلوريد الامونيوم يتوجب إضافتها إلـــى (250 ســـم^3) مـــن NH_3 تركيزه (0.2 M) للحصول على مثل هذا المحلول المنظم ؟ .

الحـــــل :

لكـــي يكـــون للمحــــــلول المنـــظم pH = 9.00، فـــإن ذلك يعنـــي أن (pOH = 5.00) وباستخدام هذه القيمة مع تركيز القاعدة المعطى (0.2 M) علمــاً أن pK_b نجدها من الجداول وهي تساوي (4.74) .

$$pOH = pK_b + \log\frac{[cation]}{[base]}$$

$$5.00 = 4.74 + \log\frac{[cation]}{[0.20]}$$

$$\log\frac{[cation]}{[0.20]} = 0.26 \Rightarrow \frac{[cation]}{[0.20]} = 10^{0.26}$$

$$[cation] = 1.8\times(0.20) = 0.36\ \ mol\ NH_4^{+}/L$$

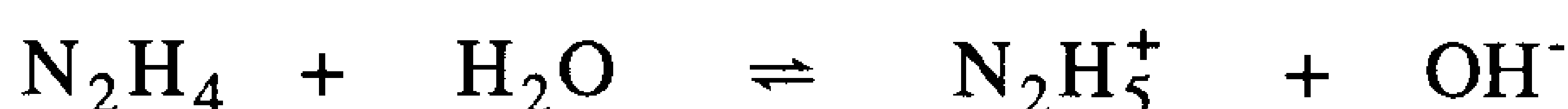
وهكذا فإن تركيز NH_4^+ في المحلول المنظم يجب أن يكــون 0.36 M لكــي يثبت pH المحلول على القيمة 9.00 ، وبما أن المطلوب تحضــير (250 ml) مــن المحلول ، ولأن NH_4^+ تنتج عن NH_4Cl ذو الوزن الجزيئــي (53.5 gm) فــإن وزن كلوريد الأمونيوم اللازم يحسب كما يلي :

الوزن = الوزن الجزيئي × التركيز × الحجم

$$250\,ml \times \frac{0.36\,mol}{1000\,ml} \times \frac{53.5\,gm}{1\,mol} = 4.8\ gm$$

وهكذا بإذابة (4.8 gm) من كلوريد الأمونيوم في (250 سم³) مــن محلــول الأمونيا تركيزه (0.2 M) فإن المحلول الناتج يضمن تنظيم pH عند (9.00) .

23- يتأين الهيدرازين في الماء وفق التفاعل المتوازن التالي :



$$N_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^-$$

يساوي pH محلول من الهيدرازين (8.30) عندما يكون تركيز N_2H_4 (2.0 M) وتركيز $N_2H_5^+$ (1.0 M) . احسب K_b للهيدرازين N_2H_4.

الحـــل :

$$pOH = 14 - pH = 14 - 8.30 = 5.70$$

$$pOH = pK_b + \log \frac{[cation]}{[base]}$$

$$5.70 = pK_b + \log \frac{[1.0]}{[2.0]} = pK_b - 0.30$$

$$pK_b = 5.70 + 0.30 = 6.0$$

$$pK_b = -\log K_b \Rightarrow \log K_b = -pK_b = -6.0$$

$$K_b = 1.0 \times 10^{-6}$$

24- الأسبرين هو الملح الصوديومي لحمض الساليسيليك (حمض ضعيف أحادي البروتون له $K_b = 3.27\times10^{-4}$) ، هل سيكون محلول الأسبرين في الماء حامضياً أو قاعدياً أو معتدلاً ؟ وما هي قيمة pH محلول منه يحوي (0.10 M) من هذا الملح ؟

الحل :

لنرمز لحمض الساليسيليك SAH فيكون الملح الصوديومي هو SA-Na ومن الواضح أن هذا الملح هو ناتج تفاعل هيدروكسيد الصوديوم (قاعدة قوية) مع حمض الساليسيليك (ضعيف) وبما أن Na^+ لاتتفاعل مع الماء فإن القاعدة المرافقة تفعل ذلك .



$$SA^- + H_2O \rightleftharpoons SAH + OH^-$$

ولذلك سيكون محلول الأسبرين في الماء قاعدياً :

لحساب pH المحلول نحتاج إلى K_b للقاعدة المرافقة للحمض ونحسبه من :

$$K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$$

$$K_b = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{3.27\times10^{-4}} = 3.06\times10^{-11}$$

نعيد كتابة معادلة الاتزان لعملية تميؤ SA^- وفق الآتي :



$$SA^- + H_2O = SAH + OH^-$$

1) t=0	0.10	0	0
2) Δ	− x	+ x	+ x
3) at eq.	(0.10 -x)	x	x

$$K_b = \frac{[SAH][OH^-]}{[SA^-]} = 3.06\times10^{-11} = \frac{x^2}{(0.10-x)}$$

بما أن (x << 0.10) تهمل x في المقام ونجد :

$$x^2 = 3.06\times10^{-12} \Rightarrow x = [OH^-] \risingdotseq 1.75\times10^{-6} \quad mol/L$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(1.75\times10^{-6}) = 5.76$$

$$pH = 14 - POH = 14 - 5.76 = 8.24$$

إذن المحلول قاعدي ضعيف .

25- لديك المركبات التالية :

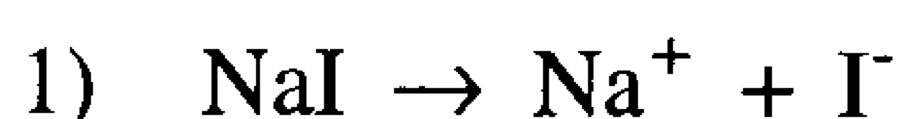


$NaI , KF , (NH_4)_2SO_4 , KCN , KC_2H_3O_2 , CsNO_3 , KBr$

افترض أن لديك محاليل منها ويساوي تركيز كل منـــها (0.5 M) ، اكتـــب الصيغ التي ستكون محاليلها : آ) حامضية ، ب) قاعدية ، جـ) متعادلة .

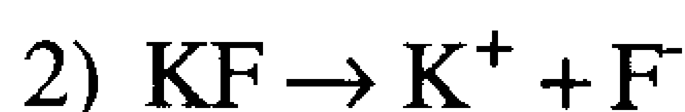
الحـــــل :

يتوجب النظر إلى كل ملح بشكله المتأين في المحلول ثم معرفـــة مدى قوة كل أيون وهل سيكون قابلا للتميؤ أم لا ومن ثم الحكم على طبيعة المحلول الناتج :



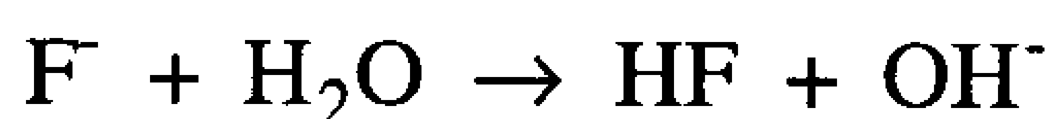
1) $NaI \rightarrow Na^+ + I^-$

Na^+ ناتجة عن قاعدة قوية و I^- عن حمض قوي (وسط متعادل)

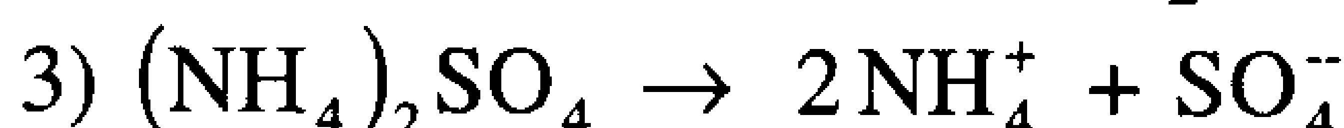


2) $KF \rightarrow K^+ + F^-$

K^+ ناتجة عن قاعدة قوية F^- ناتجة عن حمض ضعيف (وسط قاعدي)

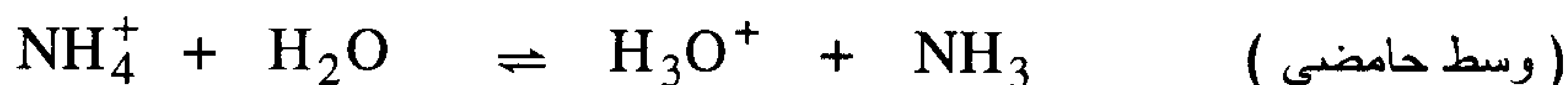


$$F^- + H_2O \rightarrow HF + OH^-$$

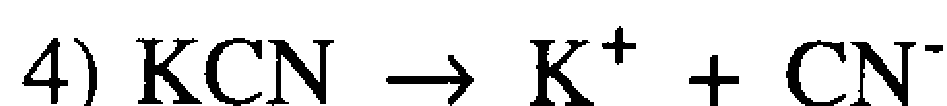


3) $(NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2NH_4^+ + SO_4^{--}$

SO_4^{--} ناتجة عن حمض قوي أما NH_4^+ فناتجة عن قاعدة ضعيفة

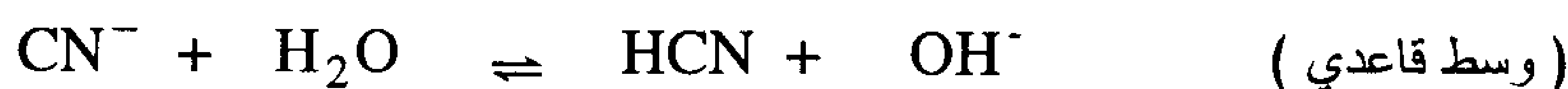


$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$$ (وسط حامضي)

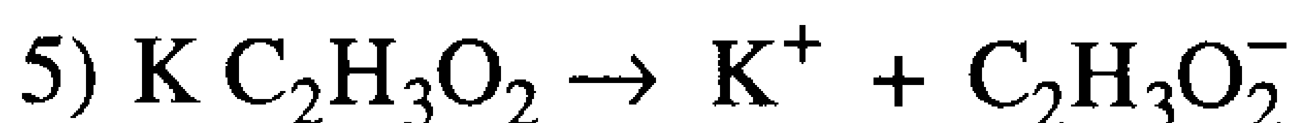


4) $KCN \rightarrow K^+ + CN^-$

CN^- ناتجة عن حمض ضعيف وK^+ ناتجة عن قاعدة قوية

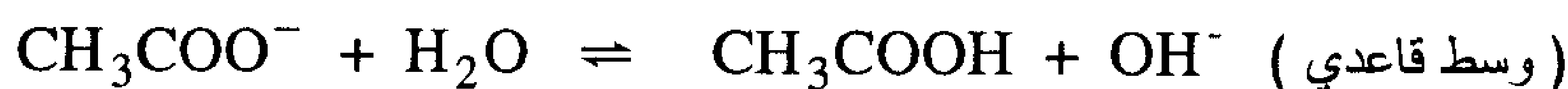


$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$ (وسط قاعدي)

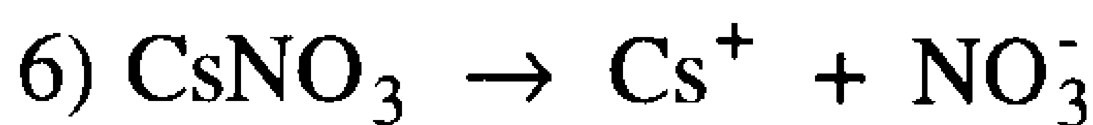


5) $KC_2H_3O_2 \rightarrow K^+ + C_2H_3O_2^-$

$C_2H_3O_2^-$ ناتجة عن حمض الخليك الضعيف و K^+ ناتجة عن قاعدة قوية



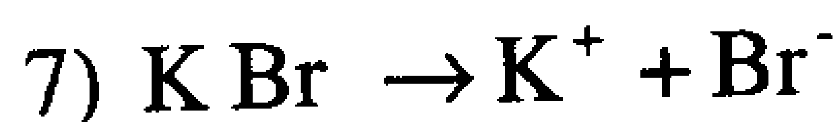
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$ (وسط قاعدي)



6) $CsNO_3 \rightarrow Cs^+ + NO_3^-$

NO_3^- ناتجة عن حمض قوي و Cs^+ ناتجة قاعدة قوية

وهما غير قابلين للتميؤ لذلك فالوسط متعادل .


7) $KBr \rightarrow K^{+} + Br^{-}$

K^{+} ناتجة عن قاعدة قوية و Br^{-} ناتجة عن حمض قوي غير قابلة للتميؤ ولذلــك فالوسط متعادل .

إذن نصنف المواد السابقة كما يلي :

آ) $(NH_4)_2SO_4$ حامضي

ب) KF , KCN , $KC_2H_3O_2$ قاعدي

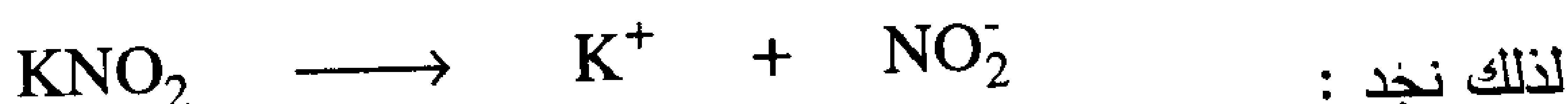
جـ) NaI , $CsNO_3$, KBr متعادل

26 –احسب pH محلول (0.10 M) من KNO_2 مع العلم أن $K_b = 1.4 \times 10^{-11}$ لإيون NO_2^{-} .

الحــــل :

KNO_2 ملح ناتج عن قاعدة قوية (KOH) وحمض ضعيف HNO_2

لذلك نجد :


$$KNO_2 \longrightarrow K^{+} + NO_2^{-}$$

$$0.10\ M \qquad 0.10\ M \qquad 0.1\ M$$

$$NO^{-}_{2(aq)} + H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons HNO_{2(aq)} + OH^{-}$$

	NO_2^-		HNO_2	OH^-
1) t=0	0.10		0	0
2) Δ	−x		+x	+x
3) at eq.	(0.10-x)		x	x

$$K_b = \frac{[HNO_2][OH^-]}{[NO_2^-]} = \frac{x^2}{(0.10-x)} = 1.4 \times 10^{-11}$$

بما أن $(x << 0.10)$ لذلك نهمل x في المقام ونجد :

$$x^2 = 1.4 \times 10^{-11} \times 0.10 = 1.4 \times 10^{-12}$$

$$x = [OH^-] = 1.18 \times 10^{-6} \quad mol/L$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(1.18 \times 10^{-6}) = 5.93$$

$$pH = 14 - 5.93 = 8.07$$

27- كم جراماً من NH_4Br يتوجب إذابتها في لتر من الماء عند $25\ ^oC$ لنحصل على محلول له $pH = 5.15$ ، علماً أن $K_b = 1.8\times10^{-5}$ للأمونيا (NH_3) .

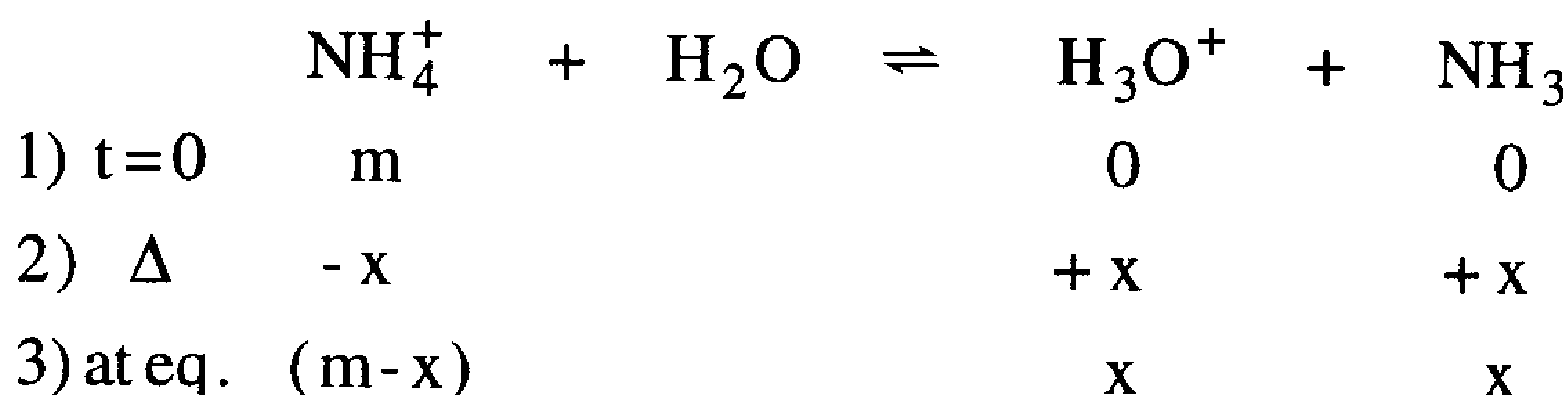
الحل :

لاحظ أن NH_4Br هو بروميد الأمونيوم وينتج عن حمض قوي هو (HBr) وعن قاعدة ضعيفة (NH_3) يحدث لها تميؤ في الماء ونحصل على وسط حامضي ،ولذلك فالحساب يبدأ من حساب تركيز $[H^+]$ أو $[H_3O^+]$:

$$pH = -\log[H^+] \Rightarrow \log[H^+] = -pH = -5.15$$
$$[H^+] = 7.08\times10^{-6} \quad mol/L$$

ثم نحسب K_a بمعلومية K_b و K_w :

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad \Rightarrow \quad K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5.56\times10^{-10}$$

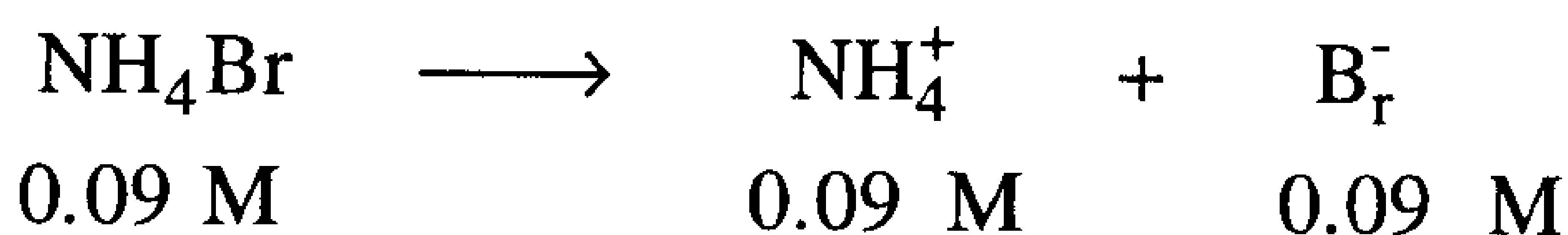


	NH_4^+	$+ H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	$+$ NH_3
1) t=0	m		0	0
2) Δ	- x		+ x	+ x
3) at eq.	(m-x)		x	x

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{(x)(x)}{(m-x)} = \frac{x^2}{(m-x)} = 5.56\times10^{-10}$$

بما أن $(m >> x)$ لذلك نهمل x مقابل m في المقام علماً أنه عند الاتزان يكون :

$$x = [H^+] = 7.08\times10^{-6} \quad mol/L$$
$$5.56\times10^{-10} \times m = (7.08\times10^{-6})^2 = 5.01\times10^{-11}$$
$$m = 0.09 \quad mol/L$$



$$NH_4Br \longrightarrow NH_4^+ + B_r^-$$
$$0.09\ M \qquad 0.09\ M \qquad 0.09\ M$$

إذن يتوجب إضافة (0.09 M) من NH_4Br إلى لتر من الماء لنحصل على المحلول المطلوب وبالجرامات يكون :

$$\frac{0.09\,\text{mol}}{1\,\text{L}}\times\frac{97.9\,\text{gm}}{\text{mol}}=8.81 \quad \text{gm/L}$$

28- عند معايرة 50 سم3 من محلول HF تركيزه (0.20 M) بمحلول NaOH تركيزه (0.10 M) ، ماقيمة pH في كل من الحالات التالية :

آ) بعد إضافة 5.0 سم^3 من القاعدة .

ب) عند تعادل نصف كمية HF .

ج) عند نقطة التكافؤ .

الحـــل :

يعد HF حمض ضعيف و NaOH قاعدة قوية ، لذلك نحسب pH المحلول وتركيز حمض HF قبل إضافة القاعدة .

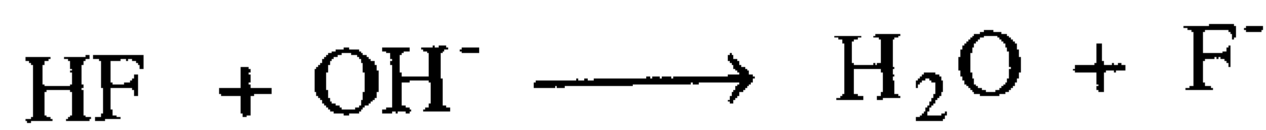
	HF ⇌	H+ +	F-
1) عند البدء	0.2M	0	0
2) Δ	-x	+x	+x
3) at eq.	(0.20-x)	x	x

$$K_a = 6.5\times10^{-4} = \frac{x^2}{(0.20-x)} \Rightarrow (x << 0.20)$$

$$x^2 = 1.3\times10^{-4} \Rightarrow x = [H^+] = [F^-] = 0.011 \quad \text{mol/L}$$

pH= 1.94

آ) بعد إضافة 5.0 سم^3 من القاعدة NaOH (0.1 M) يتحول المزيد من حمض HF إلى أيونات F^- وفق التفاعل .



$$HF + OH^- \longrightarrow H_2O + F^-$$

والمحلول يحتوي الآن على حمض HF المتبقي وأيون F^- ، فهو محلول منظم لذلك نحسب كم سيتبقى من HF بعد إضافة القاعدة ؟

$$n_{NaOH} = 5 \times \frac{0.10}{1000} = 5\times10^{-4}\ \text{mol} = [OH^-]$$

وهذا المقدار من أيونات OH^- سوف يتفاعل مع كمية مماثلة من HF وينتج المزيد من F^- لذلك نجد :

$$n_{HF}\ (\text{الابتدائية الأصلية}) = 50 \times \frac{0.20}{1000} = 0.01 \quad mol$$

وما يتبقى من HF هو :

$$\left(0.01 - 5 \times 10^{-4}\right) = 9.5 \times 10^{-3} \quad mol$$

$$\text{المتبقي}\ [HF] = \frac{9.5 \times 10^{-3}}{0.055} = 0.173 \qquad mol/L$$

$$[F^-] = 0.011 + 9.5 \times 10^{-3} = 0.0205 \quad mol/L$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[F^-]}{[HF]}$$

$$= -\log(6.5 \times 10^{-4}) + \log(\tfrac{0.0205}{0.173})$$
$$= 3.187 - 0.926 = 2.26$$

ب) عندما تتفاعل نصف كمية HF يلزم ضعف الحجم من القاعدة أي أن 25 سم^3 من HF يلزمها 50 سم^3 من NaOH ولذلك يصبح الحجم الكلي 100 سم^3 .

$$n_{HF} = 25 \times \frac{0.20}{1000} = 5 \times 10^{-3} \ mol$$

$$[HF] = \frac{5 \times 10^{-3}}{0.100} = 5 \times 10^{-4} \quad mol/L$$

$$n_{NaOH} = 50 \times \frac{0.1}{1000} = 5 \times 10^{-3} \ mol$$

$$[NaOH] = [OH^-] = [F^-] = \frac{5 \times 10^{-3}}{0.1000} = 5 \times 10^{-4} \quad mol/L$$

$$pH = 3.187 + \log \frac{(5 \times 10^{-4})}{(5 \times 10^{-4})} = 3.187$$

جـ) عند نقطة التكافؤ يجب أن يتفاعل كل HF مع NaOH ولـذلك فإن 50سـم^3 من HF (0.2 M) يلزمها 100 سم^3 من NaOH (0.1 M) ويكون الحجم الكلـي 150سم^3 ولأن HF حمض ضعيف فسوف يتميأ ونجد :

$$n_{HF} = 50 \times \frac{0.2}{1000} = 0.01 \ \ mol$$

$$n_{NaOH} = 100 \times \frac{0.1}{1000} = 0.01 \ \ mol$$

$$[HF] = \frac{0.01}{0.150} = 6.67\times10^{-2} \ \ mol/L$$



$$F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^-$$

	F^-	HF	OH^-
1)t=0	6.67×10^{-2}	0	10^{-7}
2)Δ	$-x$	$+x$	$+x$
3)ateq.	$(6.67\times10^{-2}-x)$	x	$(x+10^{-7})$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{14}}{6.5\times10^{4}} = 1.54\times10^{11}$$

$$K_b = \frac{[HF][OH^-]}{[F^-]}$$

$$1.54\times10^{-11} = \frac{(x)(x+10^{-7})}{(6.67\times10^{-2}-x)}$$

ولأن $10^{-7} \ll x \ll 6.67\times10^{-2}$ نجد :

$$x^2 = 1.54\times10^{-11}\times6.67\times10^{-2} = 1.03\times10^{-12}$$

$$x = [OH^-] = 1.01\times10^{-6}$$

$$pOH = 5.99 \ \Rightarrow \ pH = 8.01$$

29- احسب التغير في pH الناتج عن إضافة (0.1mol) من هيدروكسيد الصوديوم الصلب إلى كل من المحاليل المنظمة التالية :

آ) 500 سم^3 من حمض الخل (1.0 M) وخلات الصوديوم (1.0 M) .

ب) 500 سم^3 من حمض الخل (0.5 M) وخلات الصوديوم (0.5 M) .

ج) 500 سم^3 من حمض الخل (0.30 M) وخلات الصوديوم (0.70 M) .

د) 500 سم^3 من حمض الخل (0.20 M) وخلات الصوديوم (0.80 M) .

هـ) 500 سم^3 من حمض الخل (0.10 M) وخلات الصوديوم (0.90 M) .

الحـــل :

آ) نحسب أولاً pH المحلول المنظم قبل إضافة القاعدة .

$$n_{CH_3COOH} = \frac{500\times1.0}{1000} = 0.5 \quad mol$$

$$n_{CH_3COONa} = \frac{500\times1.0}{1000} = 0.5 \quad mol$$

$$[CH_3COOH] = \frac{0.50}{0.500} = 1.0 \quad mol/L$$

$$[CH_3COONa] = \frac{0.50}{0.500} = 1.0 \quad mol/L$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[anion]}{[cation]} = -\log(1.8\times10^{-5}) + \log(\frac{1.0}{1.0})$$

$$\therefore pH_i = 4.745$$

بعد إضافة (0.10 مول) من القاعدة NaOH الصلبـــة (يفـــترض عـــدم تغـــير الحجم الكلي) تتفاعل القاعدة مع كمية مكافئة من حمض الخل لذلك يكون :

$$[CH_3COOH] = \frac{(0.50-0.10)}{0.500} = \frac{0.40}{0.500} = 0.80 \ \ mol/L$$

$$[CH_3COONa] = \frac{(0.50+0.10)}{0.500} = \frac{0.60}{0.500} = 1.20 \ \ mol/L$$

$$pH_f = PK_a + \log\frac{[anion]}{[cation]} = 4.745 + \log(\frac{1.20}{0.80})$$

$$pH_f = 4.745 + 0.176 = 4.92$$

$$\therefore \ \Delta pH = pH_f - pH_i = 4.92 - 4.74 = 0.18$$

ب) لاحظ أن التغير في درجـــة الحموضـــة ســيكون معـــادلاً لقيمـــة المقـــدار $\log\frac{[anion]}{[cation]}$ مادام عدد مولات القاعدة المضافة أقـــل مـــن عـــدد مـــولات حمض الخل الموجود ، وأن pH_f في كل فقرة سيكون pH_i للتي تليها .

$$[CH_3COOH] = \frac{(0.25-0.10)}{0.500} = 0.30 \ \ mol/L$$

$$[CH_3COONa] = \frac{(0.25+0.10)}{0.500} = 0.70 \ \ mol/L$$

$$pH_f = 4.745 + \log \left(\frac{0.70}{0.30}\right) = 4.745 + 0.37 = 5.11$$

$$\therefore \quad \Delta pH = pH_f - pH_i = 0.37$$

ج) بنفس الطريقة الموضحة في (ب) نحصل على :

$$pH_f = 5.70 \quad \therefore \ \Delta pH = 5.70 - 5.11 = 0.59$$

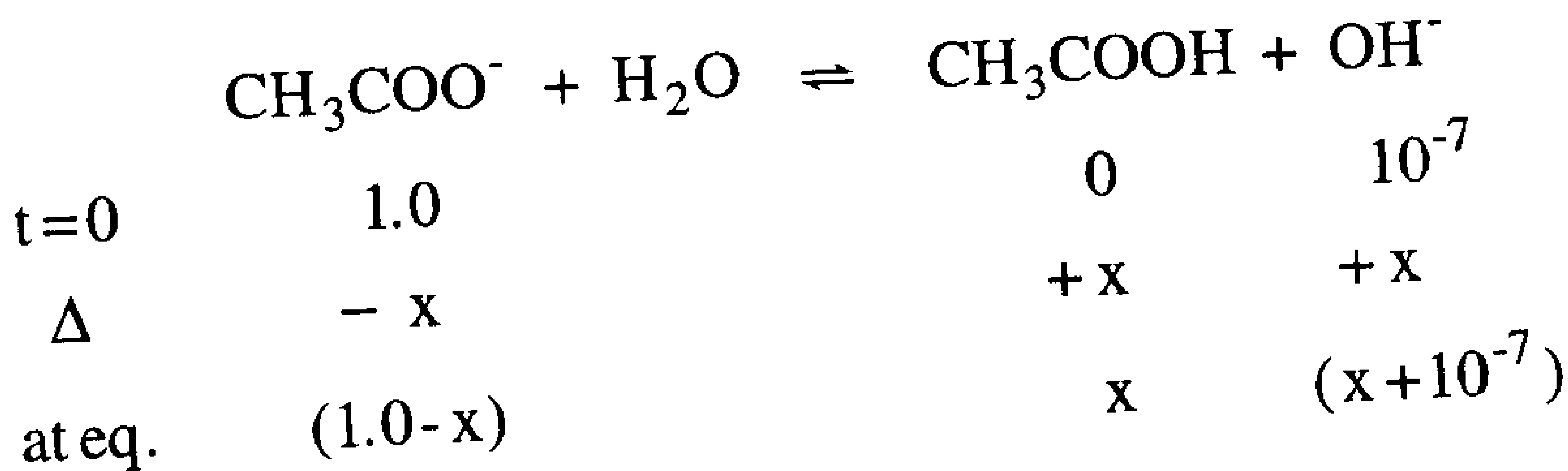
د) في هذه الحالة (وخلافاً للحالات السابقة) القاعدة المضافة تتعادل بالكامل مع كل كمية الحمض الموجودة في المحلول ولذلك نجد :

$$\left.\begin{aligned}[CH_3COOH] &= \frac{500\times0.20}{(1000)} = 0.10 \ mol/L \\ [CH_3COONa] &= \frac{500\times0.80}{1000} = 0.40 \ \ mol/L\end{aligned}\right\} pH_i = 5.35$$

$$[CH_3COOH] = \frac{(0.10-0.10)}{0.500} = 0$$

$$[CH_3COONa] = \frac{(0.40+0.1)}{0.50} = 1.0 \quad mol/L$$

بما أن خلات الصوديوم موجودة لوحدها في المحلول ، فإن أيون الخلات يتميأ (أما أيون الصوديوم فلا) ولذلك فإن pH المحلول يتحدد بتركيز OH^- الناتج :



$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

	CH_3COO^-	CH_3COOH	OH^-
t=0	1.0	0	10^{-7}
Δ	− x	+ x	+ x
at eq.	(1.0 - x)	x	$(x+10^{-7})$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5.56\times10^{-10}$$

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

$$5.56\times10^{-10} = \frac{(x)(x+10^{-7})}{(1-x)}$$

بإهمال x لصغرها نجد :

$$x^2 = 5.56\times10^{-10}$$

$$x = [OH^-] = 2.36\times10^{-5} \quad ; \quad POH = 4.63$$

$$pH_f = 9.38 \quad \therefore \quad \Delta pH = 9.37 - 5.35 = 4.03$$

هـ) لاحظ أن pH_i لهذا المحلول قبل إضافة القاعدة سيكون معادلاً بالضبط إلى pH المحلول في الفقرة (جـ) بعد أن أضيفت إليه القاعدة ، ونحسب pH_i لهذه الحالة كما يلي :

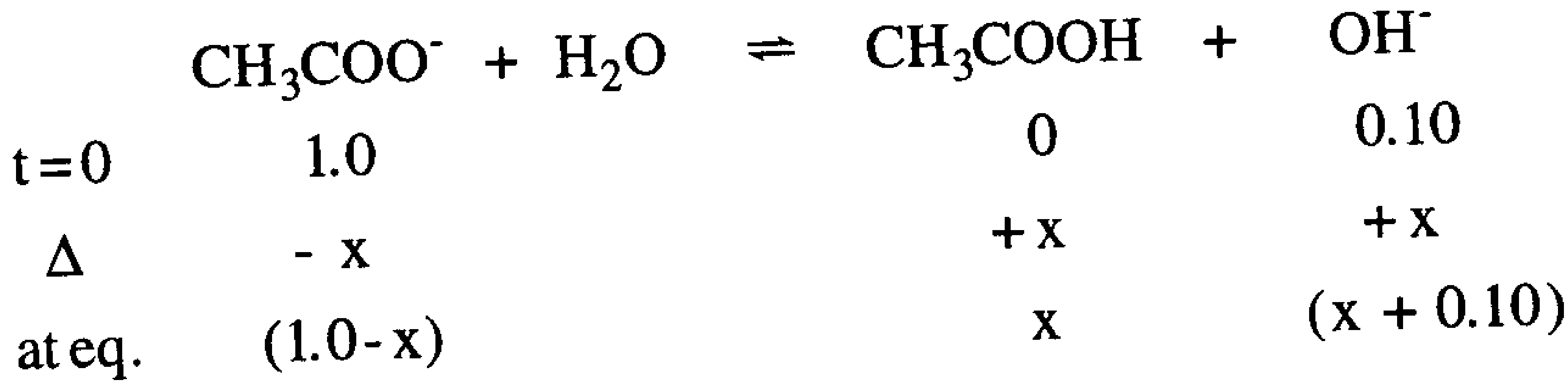
$$pH_i = 4.745 + \log(\frac{0.90}{0.10}) = 5.70$$

إن إضافة 0.1 مول من NaOH تعدل كل الحمض ويزيد من القاعدة نصفها (0.05 مول) وتكون التراكيز بعد الإضافة كما يلي (حمض الخل يتحول بالكامل إلى خلات) :

$$[CH_3COONa] = \frac{(0.45+0.05)}{0.500} = 1.0 \quad mol/L$$

$$[NaOH] = \frac{(0.10+0.05)}{0.500} = 0.10 \quad mol/L$$

(NaOH) قاعدة قوية وتامة التأين :



	$CH_3COO^- + H_2O$	$\rightleftharpoons$	CH_3COOH	$+ OH^-$
t=0	1.0		0	0.10
Δ	- x		+ x	+ x
at eq.	(1.0 - x)		x	(x + 0.10)

$$K_b = 5.56\times10^{-10} = \frac{(x)(x+0.10)}{(1.0-x)}$$

بفرض أن (0.1 >> x) تبسط العلاقة إلى :

$$5.56\times10^{-10} = 0.10\,x$$
$$x = 5.56\times10^{-9}$$
$$[OH^-] = 0.10 + 5.56\times10^{-9} \approx 0.10 \quad mol/L$$
$$pOH = 1.00 \quad ; \quad pH = 13.00$$
$$\Delta pH = 13.00 - 5.70 = 7.30$$

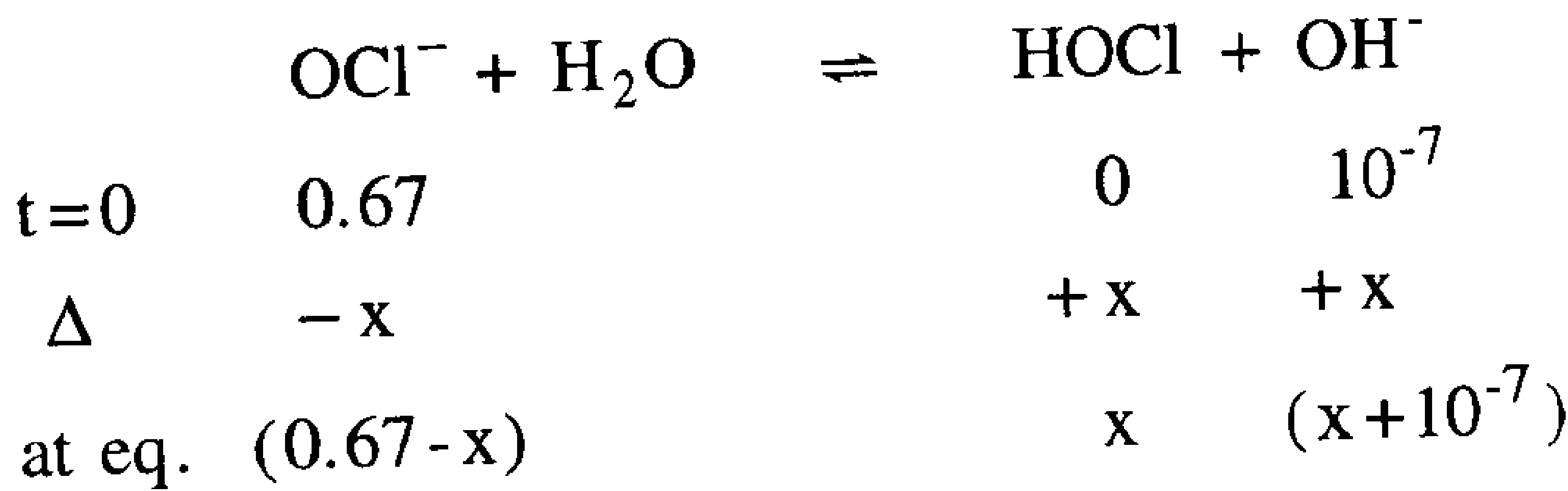
30- مبيض الكلور السائل (الوركينا) هو محلول هيبوكلوريت الصوديوم (NaOCl) ويحتوي عادة على (NaOCl 5 %) بالكتلة . وجد أن عينة معينة من المبيض تحتوي على (0.67 mol/L) من NaOCl . احسب pH المحلول ، علماً أن $K_a = 3.10\times 10^{-8}$.

الحل :

يتأين هذا الملح وفق المعادلة : $NaOCl \longrightarrow Na^+ + OCl^-$

والأيون OCl^- ضعيف لذلك يتميأ بالماء .

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{3.1\times10^{-8}} = 3.23\times10^{-7}$$



	$OCl^- + H_2O$	$\rightleftharpoons$	$HOCl$	$+ OH^-$
t=0	0.67		0	10^{-7}
Δ	− x		+ x	+ x
at eq.	(0.67 - x)		x	$(x + 10^{-7})$

$$K_b = \frac{[HOCl][OH^-]}{[OCl^-]} = \frac{(x)(x+10^{-7})}{(0.67-x)} = 3.23\times10^{-7}$$

بفرض أن $(0.67 >> x >> 10^{-7})$ نجد :

$$x^2 = 0.67\times3.23\times10^{-7} = 2.16\times10^{-7}$$

$$x = [OH^-] = 4.65\times10^{-4} \Rightarrow pOH = 3.33$$

$$pH = 10.68$$

31- اكتب تعبير K_{sp} للمركبات التالية :



آ) AgI ب) CoS جـ) $PbCrO_4$



د) $Al(OH)_3$ هـ) $ZnCO_3$ و) Sb_2S_3 .

الحــــل :

آ) يوديد الفضة :



$$AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$$

$$K_{sp} = [Ag^+][I^-]$$

ب) كبريت الكوبالت :



$$CoS \rightleftharpoons Co^{++} + S^{--}$$

$$K_{sp} = [Co^{++}][S^{--}]$$

جـ) كرومات الرصاص :



$$PbCrO_4 \rightleftharpoons Pb^{++} + CrO_4^{--}$$

$$K_{sp} = [Pb^{++}][CrO_4^{--}]$$

د) هيدروكسيد الألومنيوم :



$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{+++} + 3OH^-$$

$$K_{sp} = [Al^{+++}][OH^-]^3$$

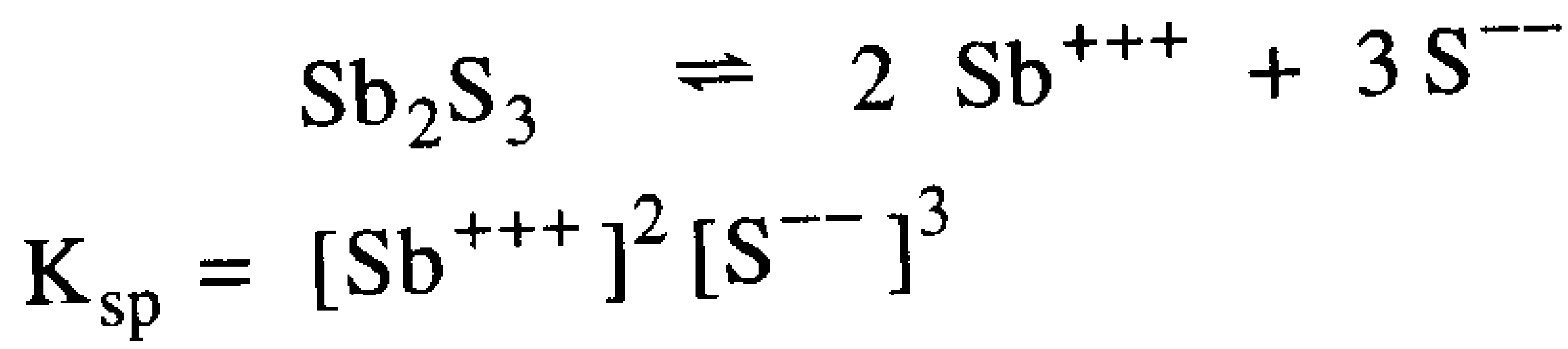
هـ) كربونات الزنك :



$$ZnCO_3 \rightleftharpoons Zn^{++} + CO_3^{--}$$

$$K_{sp} = [Zn^{++}][CO_3^{--}]$$

و) كبريتيد الانتمون :



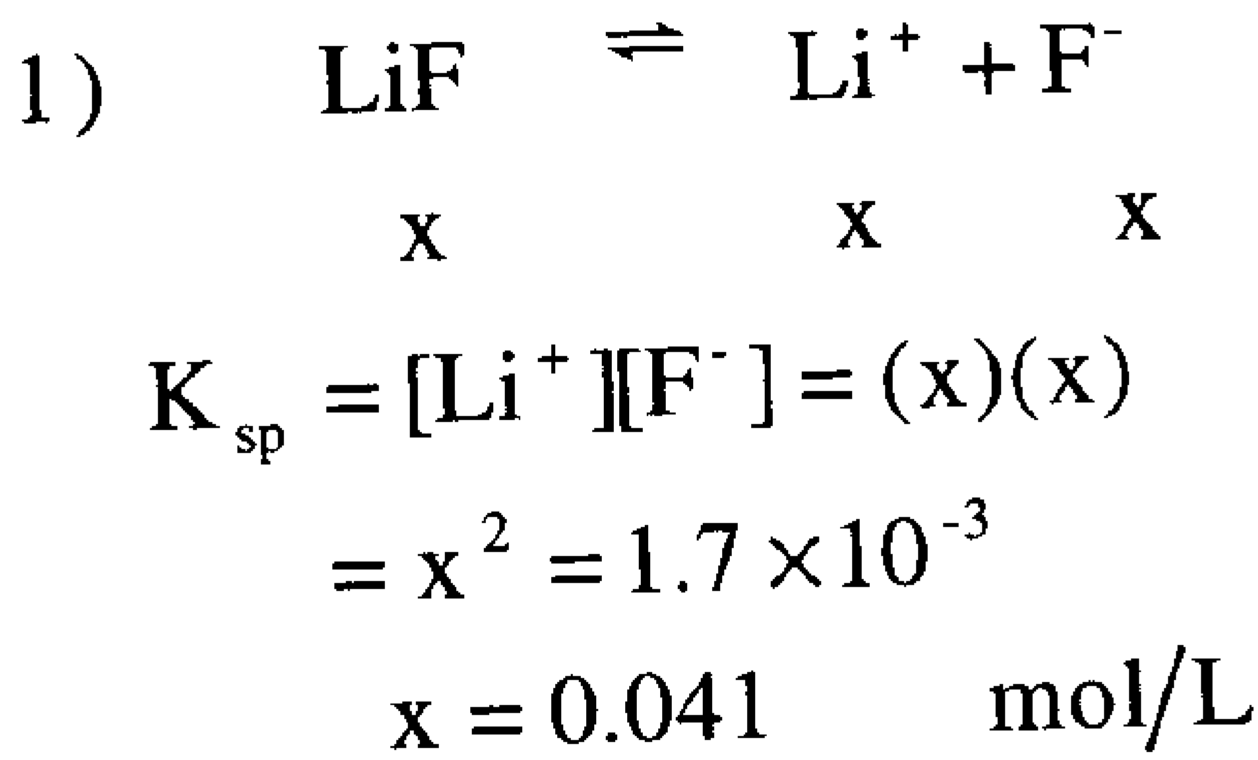
$$Sb_2S_3 \rightleftharpoons 2\ Sb^{+++} + 3\,S^{--}$$

$$K_{sp} = [Sb^{+++}]^2\,[S^{--}]^3$$

32- يساوي K_{sp} لمركب LiF (1.7×10^{-3}) عند الدرجة $25\ ^{o}C$ ، ويساوي لمركب BaF_2 (1.7×10^{-6}) عند ذات الدرجة من الحرارة . أي الملحين أكثر ذوبانية في الماء بوحدة (مول/لتر) ؟ ، ثم احسب ذوبانية كل ملح بنفس الوحدة .

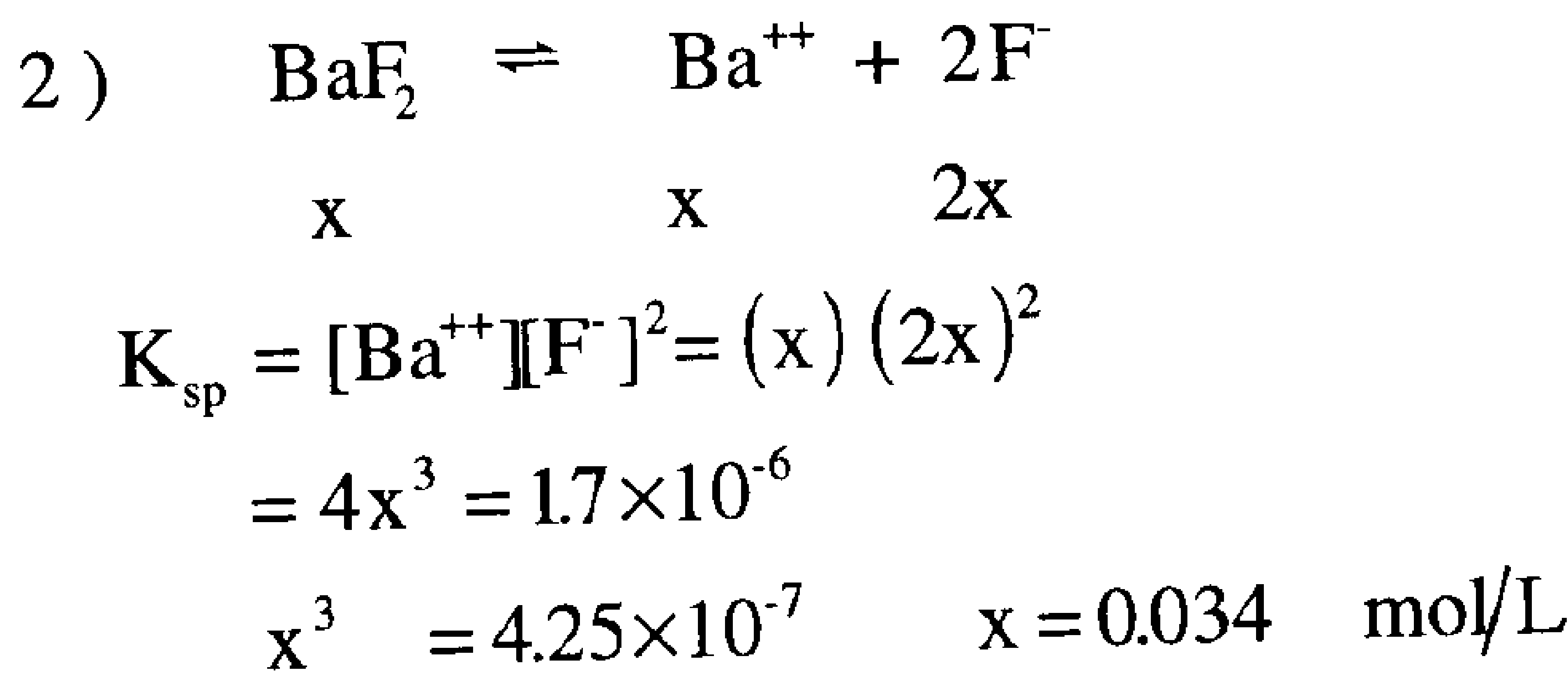
الحل :

نفرض أن الذوبانية x فيكون :



$$1)\qquad LiF \rightleftharpoons Li^{+} + F^{-}$$
$$\qquad\quad x \qquad\quad x \qquad x$$

$$K_{sp} = [Li^{+}][F^{-}] = (x)(x)$$
$$= x^2 = 1.7\times10^{-3}$$
$$x = 0.041 \quad mol/L$$



$$2)\qquad BaF_2 \rightleftharpoons Ba^{++} + 2F^{-}$$
$$\qquad\quad x \qquad\quad x \qquad 2x$$

$$K_{sp} = [Ba^{++}][F^{-}]^2 = (x)\,(2x)^2$$
$$= 4x^3 = 1.7\times10^{-6}$$
$$x^3 = 4.25\times10^{-7} \qquad x = 0.034 \quad mol/L$$

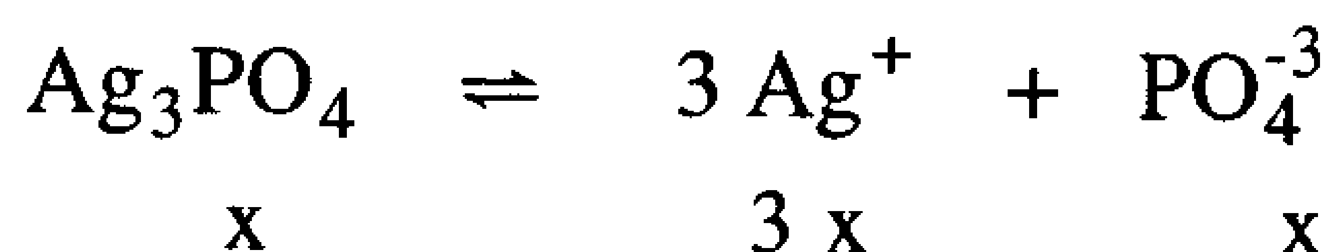
نلاحظ أن : $x_{LiF} > x_{BaF_2}$

وهكذا فإن فلوريد الليثيوم يذوب أكثر من فلورريد الباريوم بحوالي :

($\frac{0.041}{0.034} = 1.21$ مرة)

33- تبلغ ذوبانية ملح فوسفات الفضة Ag_3PO_4 (1.8×10^{-5} مول/لتر) ، احسب K_{sp} لهذا الملح .

الحـــــل :



$$Ag_3PO_4 \rightleftharpoons 3\,Ag^{+} + PO_4^{-3}$$

$$x \qquad\qquad 3\,x \qquad\qquad x$$

$$K_{sp} = [Ag^{+}]^3[PO_4^{-3}]$$

$$= (3x)^3\ (x)$$

$$= 27\ x^4$$

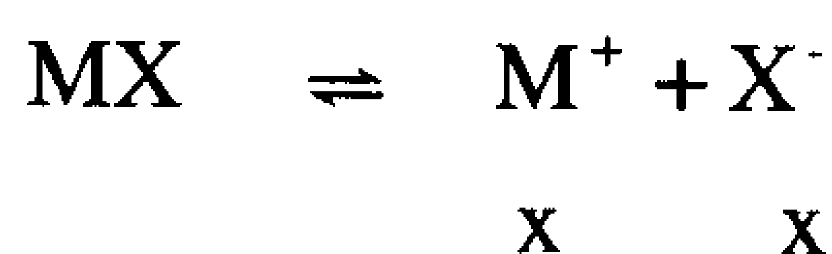
$$K_{sp} = 27\ (1.8 \times 10^{-5})^4$$

$$= 2.83 \times 10^{-18}$$

34– يساوي $K_{sp} = 2.0 \times 10^{-10}$ لملح له الصيغة MX ، ما قيمة K_{sp} لملح آخر قليل الذوبان صيغته MX_3 إذا كان للملحين نفس الذوبانية ؟

الحـــــل :

نفرض أن الذوبانية لكل ملح هي x (مول/لتر) فنجد :

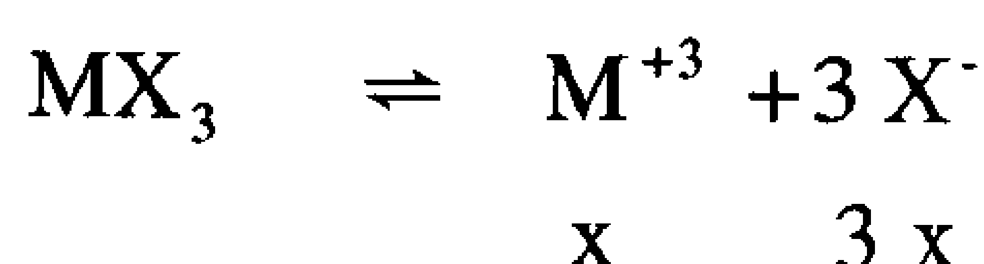


$$MX \rightleftharpoons M^{+} + X^{-}$$

$$x \qquad x$$

$$K_{sp} = [M^{+}][X^{-}] = (x)\,(x) = x^2 = 2.0 \times 10^{-10}$$

$$x = 1.41 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$$



$$MX_3 \rightleftharpoons M^{+3} + 3\,X^{-}$$

$$x \qquad 3\,x$$

$$K_{sp} = [M^{+3}][X^{-}]^3 = (x)\,(3x)^3 = 27\,x^4$$

$$K_{sp} = 27\ (1.41 \times 10^{-5})^4$$

$$= 27 \times 3.95 \times 10^{-20}$$

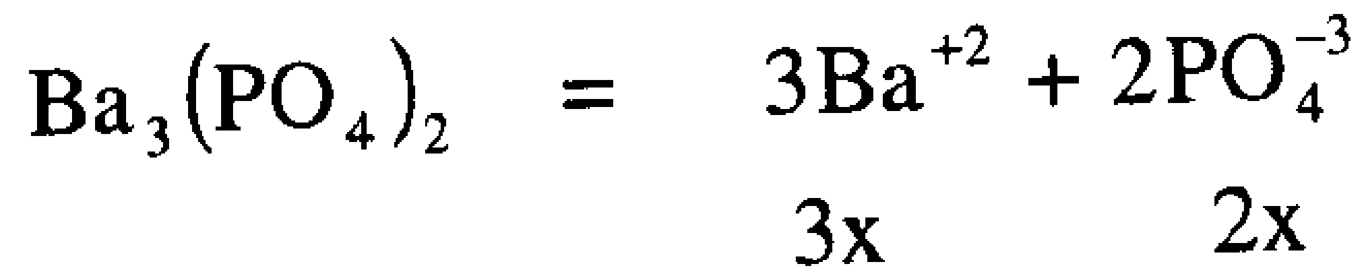
$$= 1.07 \times 10^{-18}$$

35- تبلغ ذوبانية فوسفات الباريوم $Ba_3(PO_4)_2$ $(8.414\times10^{-7}\ g/100\ ml)$ ، احسب K_{sp} .

الحـــــل :

يتوجب أولاً تحويل الذوبانية من وحدة (gm/100 ml) إلى (mol/L) مع العلـم أن الكتلة المولية لفوسفات الباريوم هي $(601 gm/mol)$.

$$x=\left(8.414\times10^{-7}\times\frac{1}{100}\ \frac{gm}{ml}\right)\left(\frac{1\ mol}{601\ gm}\right)\left(\frac{1000\ ml}{1\ L}\right)=1.4\times10^{-8}\ mol/L$$

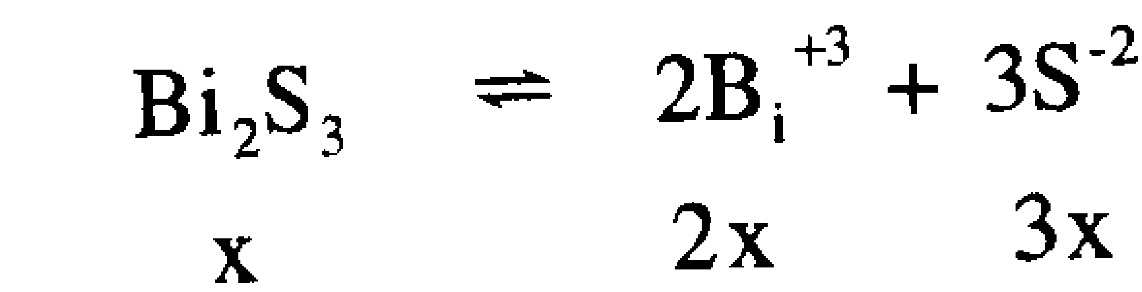


$$Ba_3(PO_4)_2 \quad = \quad \underset{3x}{3Ba^{+2}} + \underset{2x}{2PO_4^{-3}}$$

$$K_{sp}=[Ba^{++}]^3\ [PO_4^{---}]^2$$
$$=(3x)^3\ (2x)^2$$
$$=(27\ x^3)\ (4\ x^2)$$
$$=108\ \ x^5=108\ \ (1.4\times10^{-8})^5$$
$$=5.81\times10^{-38}$$

36- عنـــد الــدرجة $25\,°C$ يســـاوي $K_{sp}=1.0\times10^{-97}$ لمركـــب كـــبريت البزموت Bi_2S_3. احســـب كم جراماً يذوب من هذه المادة في(100 سم^3 مـــاء نقي)

الحـــل :



$$\underset{x}{Bi_2S_3} \quad \rightleftharpoons \quad \underset{2x}{2B_i^{+3}} + \underset{3x}{3S^{-2}}$$

$$K_{sp}=[Bi^{+3}]^2\ [S^{-2}]^3$$
$$=(2x)^2\ (3x)^3$$
$$=108.x^5=1.0\times10^{-97}$$
$$x^5=9.26\times10^{-3}\times10^{-97}$$
$$=9.26\times10^{-100}$$

$$5 \log x = (-100) + \log (9.26) = -100 + 0.9666 = -99.033$$

$$\log x = -19.80$$

$$x = 1.56 \times 10^{-20} \quad mol/L$$

$$x = \left(1.56\times10^{-20} \frac{mol}{L}\right)\left(\frac{514\ gm}{1\ mol}\right)\left(\frac{1\ L}{1000\ ml}\right)(100\ ml)$$

$$x = 8.02\times10^{-19} \ gm$$

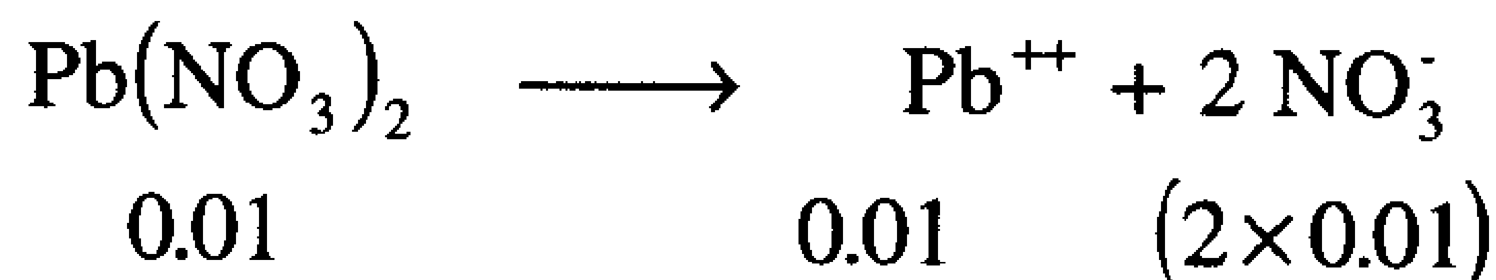
37- هل يترسب كلوريد الرصاص $PbCl_2$ عندما نــذيب (0.01 mol) من نترات الرصاص و $Pb(NO_3)_2$ و (0.01 mol) من كلوريد الصوديوم NaCl في لتر من المحلول مع العلم أن $K_{sp} = 1.7\times10^{-5}$ لكلوريد الرصاص عند $25\ ^oC$ ؟

الحـــــل :

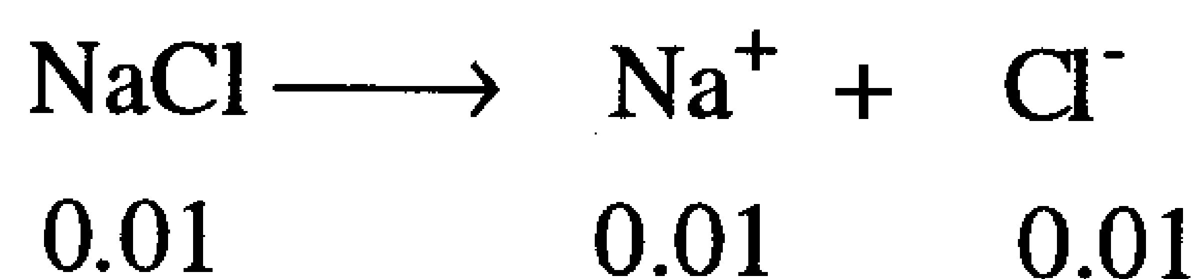
الحجم الكلي هو لتر واحد ، لذلك نحسب تركيز كل ملح والأيونات الناتجة عنه مــع ملاحظة أن الملحين تاماً التأين .

$$[Pb(NO_3)_2] = \frac{0.01\ mol}{1\ L} = 0.01\ M$$

$$[NaCl] = \frac{0.01\ mol}{1\ L} = 0.01\ M$$



$$\begin{matrix} Pb(NO_3)_2 & \longrightarrow & Pb^{++} & + 2\,NO_3^- \\ 0.01 & & 0.01 & (2\times0.01) \end{matrix}$$



$$\begin{matrix} NaCl & \longrightarrow & Na^+ & + & Cl^- \\ 0.01 & & 0.01 & & 0.01 \end{matrix}$$



$$PbCl_2 \rightleftharpoons Pb^{++} + 2\ Cl^-$$

$$K_{sp} = [Pb^{++}][Cl^-]^2$$

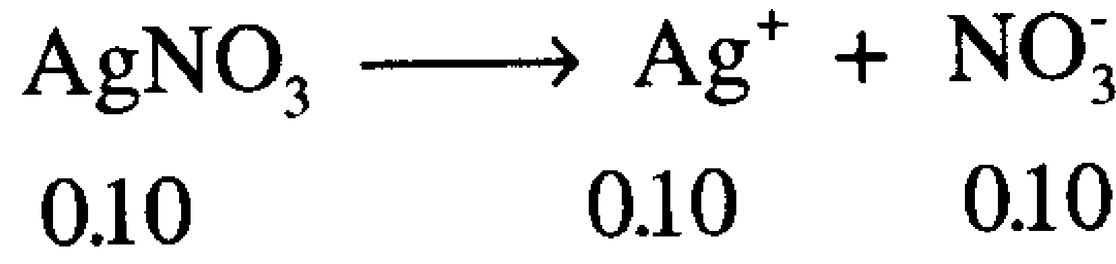
نحسب حاصل ضرب تركيزي Cl^- و Pb^{++} نجد :

$$[Cl^-]^2\ [Pb^{++}] = (0.01)^2(0.01) = 1.0\times10^{-6}$$

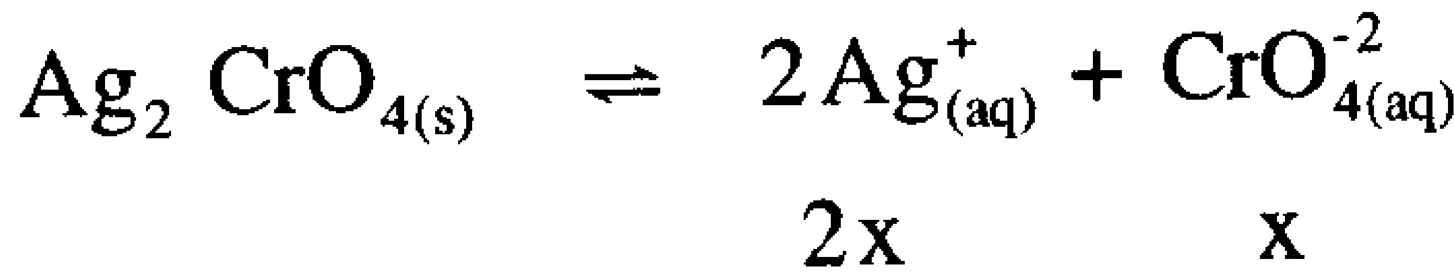
ولما كان حاصل الضرب الأيوني أصغر من قيمة K_{sp} لذلك لايترسب كلوريد الرصاص .

38- ما الذوبانية المولارية لمركب Ag_2CrO_4 في محلول (0.10 M) من $AgNO_3$ عند الدرجة $25\ ^{o}C$ مع العلم أن $K_{sp} = 1.2\times10^{-12}$ لكرومات الفضة ؟ قارن هذه القيمة مع ذوبانية الملح في لتر من المحلول قبل إضافة نترات الفضة ؟

الحـــــل :



$$AgNO_3 \longrightarrow Ag^{+} + NO_3^{-}$$
$$0.10 \qquad\quad 0.10 \qquad 0.10$$



$$Ag_2\,CrO_{4(s)} \rightleftharpoons 2Ag^{+}_{(aq)} + CrO^{-2}_{4(aq)}$$
$$2x \qquad\quad x$$

$$K_{sp} = [Ag^{+}]^{2}\ [CrO_4^{-2}] = (2x)^{2}\ (x)$$
$$= 4\,x^{3} = 1.2\times10^{-12}$$
$$x^{3} = 3.0\times10^{-12}$$
$$x = \sqrt[3]{3.0} \times \sqrt[3]{10^{-12}} = 1.44\times10^{-4} \quad mol/L$$

بعد إضافة نترات الفضة إلى المحلول بالتركيز (0.10 M) فإنه حسب مبدأ لوشاتيليه ينزاح الاتزان نحو اليسار ويتشكل المزيد من $Ag_2CrO_{4(s)}$ الصلب أي تنقص الذوبانية وذلك لزيادة تركيز أيونات Ag^{+} مما يستوجب نقصان تركيز أيون CrO_4^{-2} لكي يحافظ K_{sp} على قيمته الثابتة ، والذوبانية في هذه الحالة تساوي تركيز CrO_4^{-2} أي إلى (x) لذلك نجد :

$$x = \frac{K_{sp}}{(Ag^{+})^{2}} = \frac{1.2\times10^{-12}}{(0.10)^{2}} = 1.2\times10^{-10} \quad mol/L$$

نلاحظ انخفاضاً شديدا في الذوبانية يعادل (12×10^{5} مرة) .

39- احسب الذوبانية المولارية لملح فلوريد الكالسيوم CaF_2 في المحاليل التالية .

أ) ماء نقي ب) $0.01M\ CaCl_2$

ج) $0.01M\ NaF$ إذا علم أن حاصل ضرب الذوبانية لفلوريد الكالسيوم

$Ksp = 4.0\times10^{-11}$ (يهمل تميؤ أيون F^-)

الحل :

أ) في الماء النقي

ملح فلوريد الكالسيوم يتأين كالأتي



$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{+2} + 2F^-$$
$$X \qquad 2X$$

$$\therefore [Ca^{+2}] = x \quad , \quad [F^-] = 2x$$

$$K_{sp} = [Ca^{+2}]\,[F^-]^2$$

$$4\times10^{-11} = (x)(2x)^2$$

$$4\times10^{-11} = 4x^3$$

$$x = 2.1\times10^{-4}\,mol/L$$

نفرض أن x هي الذوبانية المولارية لملح CaF^2

ب) محلول $0.01M\ CaCl_2$



$$CaCl_2 \longrightarrow Ca^{+2} + 2Cl^-$$

$$[Ca^{++}] = 0.01 + x$$

$$[F^-] = 2x$$

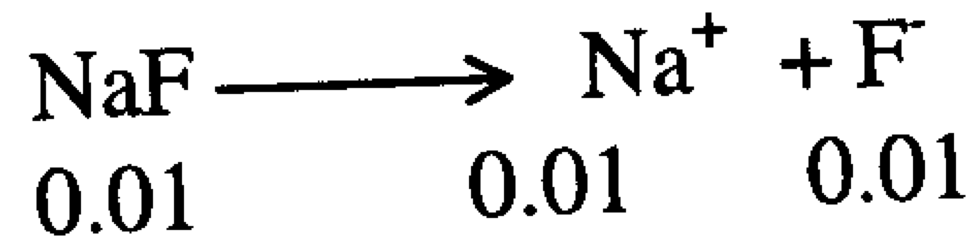
$$Ksp = (0.01 + x)\,(2x)^2 = 4\times10^{-11}$$

وحيث إن قيمة x صغيرة جداً بالنسبة لتركيز (0.01M) فهي تهمل

$$4x^2 = 4\times10^{-9}$$

$$x = 3.2 \text{ x } 10^{-5}\ mol/L$$

ج)محلول 0.01M NaF



$$NaF \longrightarrow Na^{+} + F^{-}$$
$$0.01 \qquad 0.01 \qquad 0.01$$

$$[Na^{+}] = x$$

$$[F^{-}] = 0.01+2x$$

$$Ksp = (x)\,(0.01 + 2x)^{2} = 4x10^{-11}$$

وحيث إن قيمة x صغيرة جداً بالنسبة لتركيز 0.01M فهي تهمل

$$\therefore\ x = 4.0\times10^{-7} \quad mol / L$$

نلاحظ هنا انخفاض الذوبانية لملح فلوريد الكالسيوم في الحالة (ب) ،(ج) بسبب ظاهرة الأيون المشترك.

مسائل غير محلولة في الاتزان الأيوني

1- أذيب (6.0 gm) من هيدروكسيد الصوديوم الصلب بقليل من الماء ثم أكمل الحجم إلى (1000 ml) . بافتراض أن الهيدروكسيد يكون متأيناً بنسبة 100% ، احسب pH ، pOH هذا المحلول .

ج : $pH = 13.18 \quad , \ pOH = 0.82$

2- بافتراض أن حمض الهيدروكلوريك (HCl) يكون متأيناً بنسبة 100% في محلول له $pH = 2.0$ ، احسب تركيز أيونات Cl^- و H^+ في المحلول .

ج : $[H^+] = [Cl^-] = 0.01 \quad mol/L$

3- حضّر محلول من هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$ ، بإذابة (0.837 gm) من مسحوق هيدروكسيد الباريوم الجاف في الماء النقي بحيث كان الحجم النهائي (100 ml) . فإذا كان التأين تاماً ، فما هو pH و pOH المحلول .

ج : $pOH = 1.01 \quad ; \quad pH = 12.99$

4- حمض البنزوئيك (C_6H_5COOH) ، مركب عضوي يستخدم ملحه الصوديومي (C_6H_5COONa) منذ مدة طويلة كمادة حافظة تضاف للمواد الغذائية والمشروبات لمنع نمو الخمائر والبكتيريا ، وهو حمض أحادي البروتون ، أكتب معادلة ثابت تأين الحمض K_a .

ج : $K_a = \left[C_6H_5COO^-\right]\left[H^+\right] / \left[C_6H_5COONa\right]$

5- يعد حمض أحادي كلور الخل حمضاً أقوى من حمض الخل ، وتبلغ درجة حموضته $pH = 1.96$ في محلول من هذا الحمض تركيزه (0.1 M) ، احسب K_a و pK_a .

ج : $pK_a = 2.87 \quad K_a = 1.35\times10^{-3}$

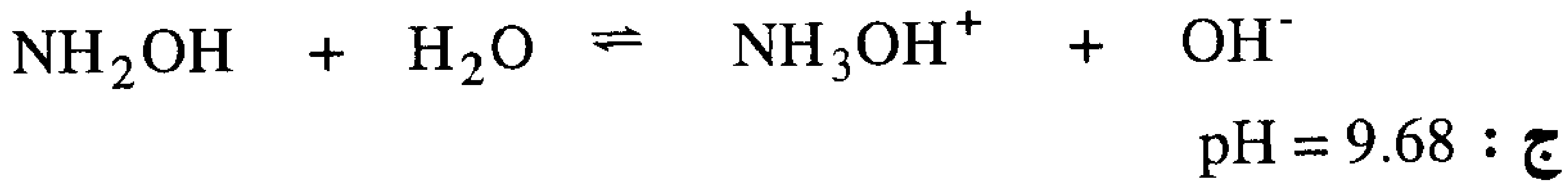
6- حمض الباربيتوريــك (H-Ba) اكتشف مــــن قبــــل (Adolph Von Baeyer) (ويحمل اسمه أسبرين باير المشهور) إنه مركب أصلـــي ، يســتخدم بكــثرة كعقار منوم كبابيتوريت ، يساوي pK_a لهذا الحمض 4.01 ،ما تركيز H^+ و pH لمحلول (0.05 M) من هذا العقار .

ج : $[H^+]=2.21\times10^{-3}$ mol/L , $pH=2.66$

7- استخدم مركب الهيدرازين (N_2H_4) كوقود للصواريخ ، وهو مثـــل الامونيــا قاعدة برونشتد . محلول منه تركيزه (0.15 M) لــــه $pH = 10.70$ ماقيمـــة K_b، pK_b للهيدرازين ، ثم احسب pK_a للحمض المرافق ؟

ج : $K_b=1.68\times10^{-6}$; $pK_b=8.22$; $pK_a=5.78$

8- يعد مركب هيدروكسيل أميــن مشــتق هيدروكســي للأمونيـــا (NH_2OH) ، وهو قاعدة ضعيفة له $pK_b = 8.04$ ما درجـــة حموضــة (pH) محلـــول تركيزه (0.25 M) . إنه يتفاعل مع الماء حسب المعادلة.



$$NH_2OH + H_2O \rightleftharpoons NH_3OH^+ + OH^-$$

ج : $pH = 9.68$

9- حمض الفسفوروز وصيغته H_3PO_3 هو حمض ثلاثيالبروتون ولكن يعد عمليـــاً ثنائي البروتون ، فإذا كان $K_{a_1}=1.0\times10^{-2}$ $K_{a_2}=2.6\times10^{-7}$ ، ما قيمة $[H^+]$ و pH و $[HPO_3^{--}]$ في محلول يحوي (0.1 M) من الحمض ؟

ج : $[H^+]=0.1$ mol/L , $pH=1.0$, $[HPO_3^{-2}]=2.6\times^{-7}$ mol/L

10- حضّر محلول حمض H_2SeO_4 بإضافة (1.00 مول) منه إلى كمية كافية من الماء ليصبح الحجم النهائي لتراً واحداً . التركيز الكلي للأيونات في المحلول وجد أنه يساوي (0.208 M) . احسب التركيز المولي لأيونات H^+ ، SeO_4^- في المحلول ، واحسب K_a لأجل $HSeO_4^-$ ؟ .

ج : $[H^+] = 0.138\,mol/L$, $[HSeO_4^-] = 0.0693\,mol/L$, $pK_a = 3.15$

11- إذا أضفنا (1.0 سم^3) من هيدروكسيد الصوديوم (5.0 M) إلى (99 سم^3) من الماء . ما قيمة pH المحلول الناتج ؟

ج : $pH = 12.70$

12- ما نسبة التركيز المولاري للمركبين NH_4Cl و NH_3 التي تجعل pH المحلول المنظم يساوي 9.25 ؟ .

ج : $[NH_3]/[NH_4Cl] = 1.0$

13- أكتب المعادلات الأيونية التي توضح كيف تعمل أزواج المركبات التالية كمنظمات للمحلول .

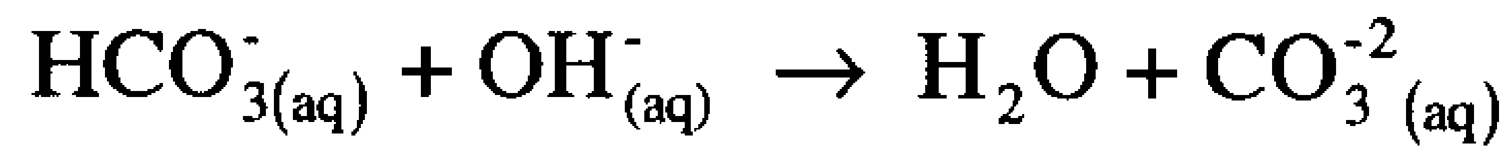
a) $NaHCO_3$, H_2CO_3 (الكربونات تعمل كمنظم في الدم)

b) Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 (الفوسفات تعمل كمنظمات في خلايا الجسم)

c) NH_3 , NH_4Cl

ج :

a) لمعالجة الزيادة في OH^- :



$$HCO^-_{3(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow H_2O + CO_3^{-2}{}_{(aq)}$$

ولمعالجة الزيادة في H^+ :



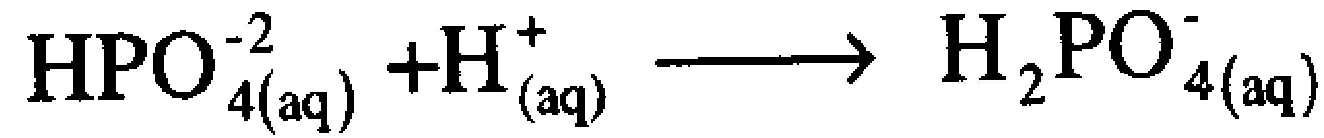
$$CO^{-2}_{3(aq)} + H^+_{(aq)} \longrightarrow HCO^-_{3(aq)}$$

b) لمعالجة الزيادة في OH^- :



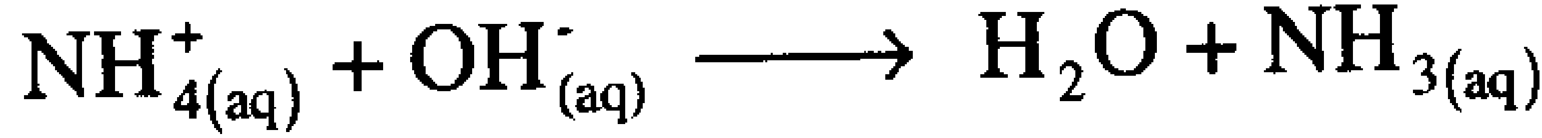
$$H_2PO^-_{4(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow H_2O + HPO_3^{-2}{}_{(aq)}$$

ولمعالجة الزيادة في H^+ :



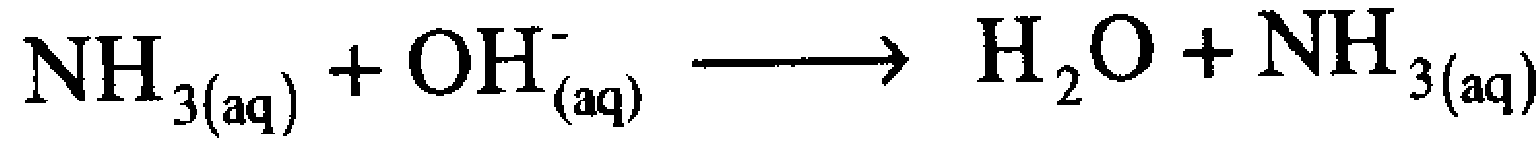
$$HPO^{-2}_{4(aq)} + H^+_{(aq)} \longrightarrow H_2PO^-_{4(aq)}$$

c) لمعالجة الزيادة في OH^- :



$$NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow H_2O + NH_{3(aq)}$$

ولمعالجة الزيادة في H^+ :



$$NH_{3(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow H_2O + NH_{3(aq)}$$

14- تمت معايرة (15.0 ml) من محلول HNO_3 (0.020 M) بمحلول (0.010M) من KOH .

آ) ما قيمة pH عند نقطة التكافؤ ؟

ب) ما حجم القاعدة اللازم إضافتها للوصول إلى نقطة التكافؤ ؟

ج) ما قيمة pH بعد إضافة (10 ml) من محلول KOH ؟

د) ما قيمة pH بعد إضافة (35 ml) من محلول KOH ؟

ج : آ) pH = 7.00 ب) V = 30. ml

جـ) pH = 2.10 د) pH = 11.00

15- محلول (0.10 M) لملح صوديومي لحمض ضعيف أحادي البروتون له pH = 9.35 ، ما قيمة K_a للحمض الضعيف ؟ .

ج : $K_a = 2.0\times10^{-6}$

16- يوجد هيدروكسيد المغنيسيوم $Mg(OH)_2$ على شكل سائل حليبي يدعى (Magnesia) وله ذوبانية تساوي (7.05×10^{-3} gm/L) عند 25 °C .

آ) ما هي ذوبانية الهيدروكسيد بوحدة (مول/لتر) ؟

ب) ما تركيز Mg^{++} و OH^- بوحدة (مول/لتر) ؟

جـ) احسب K_{sp} لهيدروكسيد المغنيسيوم .

ج : آ) $1.21\times10^{-4}\ \frac{mol}{L}$ ،

ب) $[Mg^{+2}] = 1.21\times10^{-4}\ ,\ [OH^-] = 2.42\times10^{-4}\ mol/L$

جـ) $K_{sp} = 7.09\times10^{-12}$

17- يساوي K_{sp} لمركب سيانيد الفضة (AgCN) 2.2×10^{-16} ويساوي لمركب سيانيد الزنك $Zn(CN)_2$ 3×10^{-16} .

أي الملحين يذوب أكثر في الماء بوحدة (gm /100 ml) ؟

ج $x_{AgCN} = 1.98\times10^{-7}\ gm/100ml\ ;\ x_{Zn(CN)_2} = 1.29\times10^{-5}\ gm/100\ ml$

إن سيانيد الزنك يذوب أكثر بحوالي 55 مرة .

18- ملح صيغته M_2X_3 وله $K_{sp} = 1.0\times10^{-20}$ و ملح آخر صيغته M_2X ما هي قيمة K_{sp} له إذا كانت ذوبانيته تساوي ضعف ذوبانية الملح الأول M_2X_3 .

ج : $K_{sp} = 1.47\times10^{-12}$

19- الطباشير هو كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ ، وعند الدرجة 25 °C يساوي ثابت حاصل ضرب الذوبانية $K_{sp} = 4.5\times10^{-9}$. ما قيمة الذوبانية المولاريه لهذا الملح ؟ ، وكم جراماً من $CaCO_3$ يذوب في (100 ml) من الماء ؟

ج : $x = 6.71\times10^{-5}\ mol/L\ ;\ x = 6.71\times10^{-4}\ gm/100\ ml$ الذوبانية

20- ما قيمة الذوبانية المولاريه لمركب $Mg(OH)_2$ في محلول (0.10 M) من NaOH ؟ علماً أن حاصل ضرب الذوبانية لهيدروكسيد المغنيسيوم $K_{sp} = 7.1\times10^{-12}$.

ج : $x = 7.10\times10^{-10}\ mol/L$ الذوبانية .

الفصل الرابع عشر

الكيمياء الكهربائية

ELECTROCHEMISTRY

الكهروليتات والخلايا الجلفانية

Electrolytes and Galvanic Cell

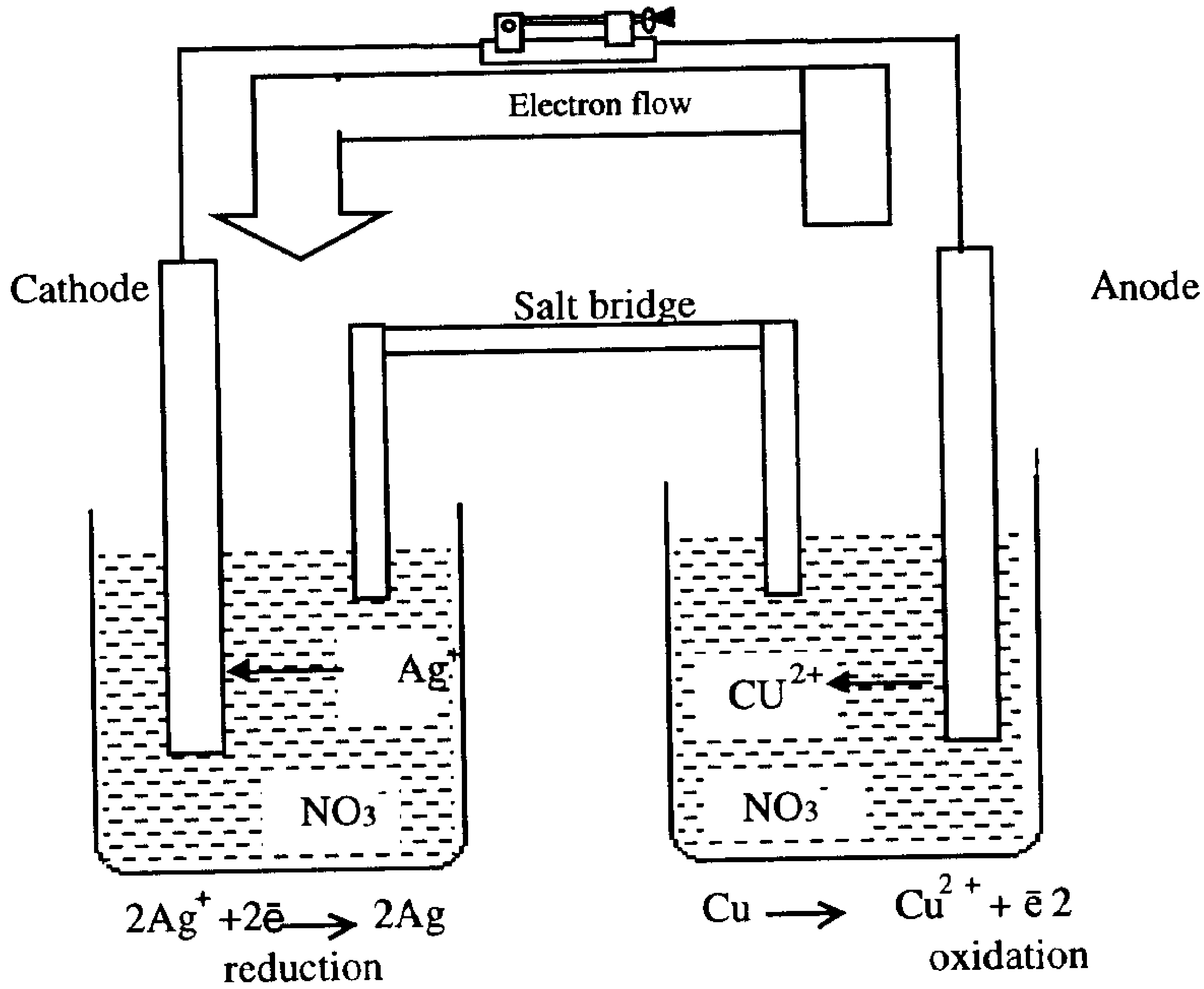
تستخدم الخلايا الكهربائية بكثرة في أيامنا هذه ، وقد تعـددت طـرق صنعـها ومجالات استخدامها . تحدث في التفاعلات الكهروليتية تفاعلات (أكسدة – اختزال) يمكنها أن تولد التيار الكهربائي (خلية جلفانية) أو أن يحدث تغير كيميائي بداخلـها ينتج مادة أو مركباً مرغوباً به بفعل تيار كهربائي خارجي يطبق على قطبيها. ينتقل التيار الكهربائي في النواقل المعدنية (الأسلاك) بفعل حركة الإلكترونات أمـا فـي الخلايا الكهروليتية فينتقل بواسطة حركة الأيونات الموجبة والسالبة .

1- الخلايا الجلفانية :Galvanic cells

وهي خلايا صممت لتوليد التيار الكهربائي الذي ينتج عن تفـاعلات كيميائيـة تلقائية (أكسدة – اختزال) ، ومنها المدخرة الرصاصية (النضيدة) المسـتخدمة فـي السيارات ، والنضيدة (نيكل – كادميوم) وهي قابلـة للشـحن ، بالإضافـة إلـى البطاريات الصغيرة الترانزستور (زنك – كربون) وتلك المستخدمة في السـاعات الإلكترونية (زنك – أكسيد زئبق) و (زنك- فضة) .

تتألف الخلية من نصفي خلية (أو قطبين electrodes) كل منهما ينجز تفـاعلاً محدداً ، ويرتبطان مع بعضهما بواسطة جسر ملحي (Salt bridge) ويشكلان معاً خلية جلفانية تدفع الإلكترونات للجريان عبر دائرتها الخارجية بعد إنجاز تفـاعلات عند كل نصف خلية ، ويكتسب القطب شحنة موجبة (+) إذا تمت عنده تفاعلات

الاختزال ويدعى عندها " المهبط * " (Cathode) كما يكتسب القطب الآخر شحنة سالبة (−) إذا تمت عنده تفاعلات الأكسدة ويدعى عندها المصعد (Anode) . ويتوجب إغلاق الدارة الخارجية للخلية (عبر ربط مصباح أو مقاومة مثلاً) حتى يجري التيار الكهربائي عبر الدارة الخارجية ونستفيد منه ، كما أن الجسر الملحي يكمل الدارة الداخلية ويحافظ على التعادل الكهربائي داخل الخلية. إن نصف الخلية (Half cell) ذا جهد الاختزال الأكبر يحدث عنده تفاعل الاختزال وبذلك فهو يجبر النصف الثاني للخلية لأن يقوم بتفاعل أكسدة . إن جهد الاختزال لنصف خلية لا يمكن قياسه منفصلاً أو معزولاً ولكن القيم المقاسة إنما حددت باستخدام نصف خلية آخر يحوي قطب هيدروجيني وعدّ جهد اختزاله مساوياً الصفر (0.00 V).



الشكل (1-14) : نموذج خلية جلفانية

* حسب معجم مصطلحات العلم والتكنولوجيا ، ج 1 صفحة 487 ، الصادر عن معهد الإنماء العربي – طرابلس – ليبيا

إن فرق الجهد بين طرفي خلية جلفانية والذي سندعوه اختصاراً "جهد الخليـــة" يسمى القوة الدافعة الكهربائية (ق د ك أو emf) : يساوي جهد الخلية القياسي E^o الفرق بين جهد الاختزال لنصفي الخلية عندما تكون كل الأيونات عند وحدة التركيز (1 mol/L) وعند الدرجة $25\ ^oC$ ويحسب كما يلي :

(جهد الاختزال القياسي للمادة التي تتأكسد)-(جهد الاختزال القياسي للمادة التي تختزل)= E°_{cell}

$$E^o_{cell} = E^o_{red} - E^o_{oxd} \quad .... \quad (1)$$

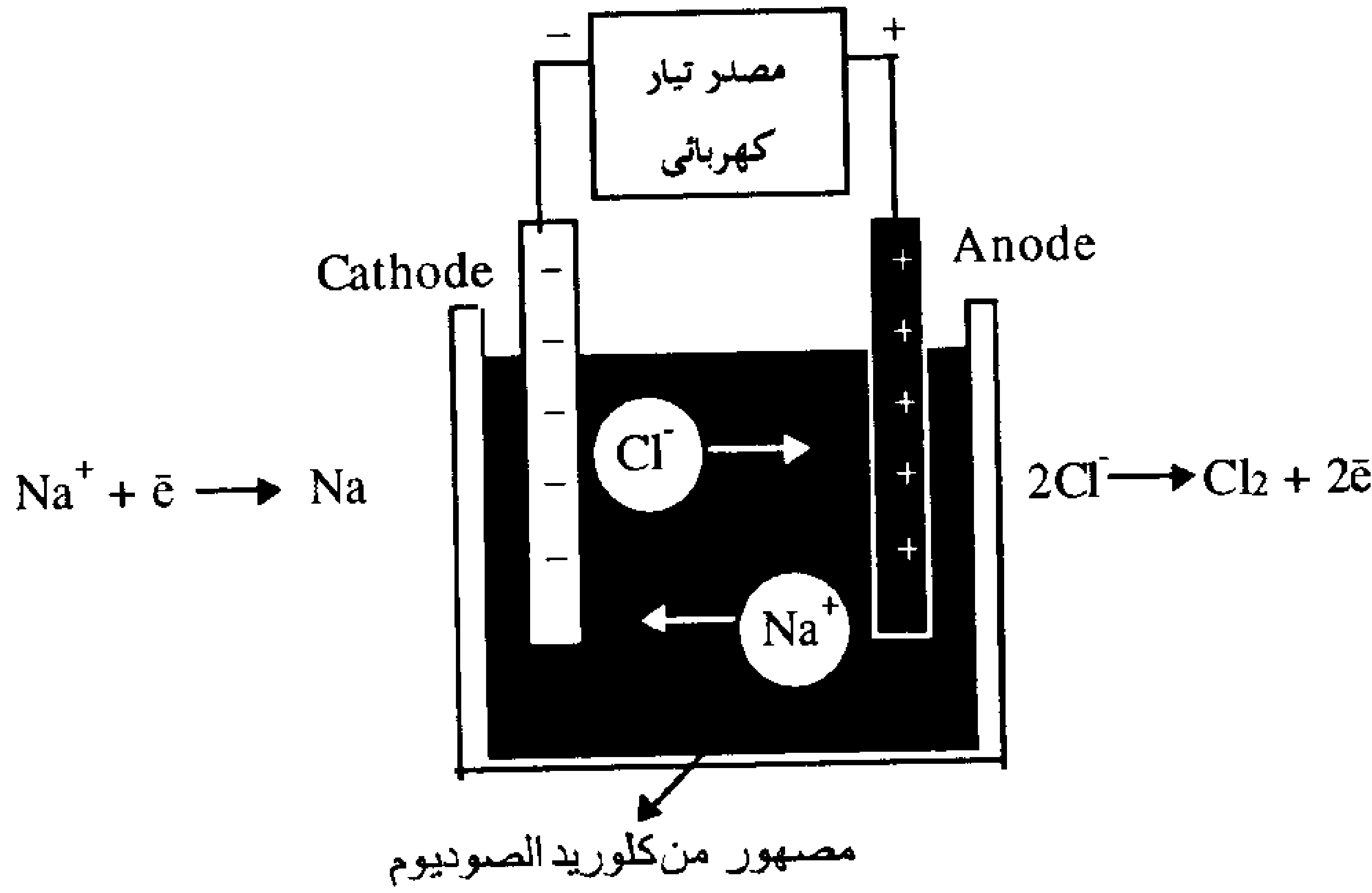
تقاس E^o (أو E) بواحدة الفولط (V) ، وهو مقياس لكمية الطاقة التي يمكـن أن تقدمها الخلية بعد مرور كمية من الكهرباء تعادل كولوم واحد عبر الدارة الخارجيـة للخلية ، وإن تياراً يتدفق عند جهد يساوي (1 V) يمكنه أن يقدم طاقـــة مقدارهـــا (1جول) لكل كولوم ، أي :

$$1\ V = 1\ \ J/C \quad .... \quad (2)$$

2- خلايا التحليل الكهركيميائي (Electrolysis cells) :

هي خلايا مشابهة للخلايا الجلفانية في الـــتركيب بـــدون جســـر ملحـــي خارجي وهي لا تعمل تلقائياً_ فهي إذن غير تلقائية ولكن الغاية منها مختلفة ، فهي تتلقى التيار الكهربائي من الخارج عبر قطبيها لتنفيذ تفاعلات كيميائية (أكســـدة - اختزال) بهدف الحصول على إحدى مواد نواتج هذه التفاعلات كمادة مصـــهورة أو كمادة يتم ترسيبها على أحد القطبين ونذكر منها عملية طـــلاء المعـــادن بالفضـــة والكروم والذهب مثلاً وكذلك إنتاج معدن الألمنيوم أو المغنيسيوم وتنقيـــة النحـــاس وتحليل مصهور كلوريد الصوديوم لإنتاج الصوديـــوم وغـــاز الكلـــور أو لإنتـــاج هيدروكسيد الصوديوم وغير ذلك . تتركب الخلية من وعاء يحوي قطبيـــن ومـــادة ناقلة للتيار (محلول أومصهور) وتحدث على الأقطاب تفاعلات (أكسدة - اختزال) الشكل(2-14) ويتم عادة وصل القطب الموجب (+) لتيـــار مستـــمر مـــن وحـــدة تغذية خارجية إلى القطب الذي يجب أن تحدث عنده تفاعلات الأكسدة ويدعى فـــي

الحالة "المصعد" (Anode) *كما يتم وصل القطب السالب(-) إلى القطب الذي يجب أن تحدث عنده تفاعلات الاختزال ويدعى في هذه الحالة "المهبط"Cathode



مرور التيار الكهربائي خلال مصهور كلوريد الصوديوم في خلية التحليل الكهروكيميائي يؤدي إلى تحلل المصهور إلى معدن الصوديوم وغاز الكلور ويتم استبعادهما عن بعضهما خوفاً من تفاعلهما وتكون كلوريد الصوديوم من جديد .

الشكل (2-14): نموذج لخلية تحليل كهروكيميائي (مهبط = Cathode ، مصعد = Anode)

تذكر أن:

-الأكسدة تتم دوماً عند المصعد (Anode) -الاختزال يتم دوماً عند المهبط (Cathode)	* في خلية جلفانية يكون : -المهبط (Cathode) موجب (+) (اختزال) -المصعد (Anode) سالب (-) (أكسدة) * في خلية تحليل كهركيميائي : - المهبط (cathode) سالب (-) (اختزال) - المصعد (Anode)موجب (+) (أكسدة)

---

* لاحظ أن إشارتي المصعد والمهبط في خلية جلفانية هي بعكس إشارتي المصعد والمهبط في خلية تحليل كهركيميائي

3- الحسابات الكمية في التحليل الكهركيميائي :

Quantitative calculation of Electrolysis

إن القياس التجريبي لشدة التيار الكهربائي والزمن يمكّننا من إجراء حساب كمي للتغيرات الكيميائية في الخلية أثناء عملية التحليل الكهروكيميائي ، وهي تستند إلى وحدة الفارادي (F) التي عرفها العالم الإنجليزي ميشيل فاراداي (Michael Faraday , 1791/1867) ، بأنها كمية الكهرباء المعادلة إلى 1مول من الإلكترونات :

$$1\ \text{F} = 1\ \text{mol e}^- \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

ولقد تبين بالحساب أن 1 F ينقل كمية من الشحنات تساوي (96487 كولوم) وسوف نستخدم هذا الرقم مقرباً كما يلي :

$$1\ \text{F} = 96500\ \text{C} \ \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

وتحسب كمية الكهرباء Q المنقولة خلال زمن t بالعلاقة :

$$Q = I \times t \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

حيث I هي شدة التيار المستمر .

أما الطاقة (بالوات W) فتساوي :

$$W = I \times V \ \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

وهكذا فإن :

(1 ثانية) (1 أمبير) = 1 كولوم

$$1\ \text{C} = (1\ \text{A})\ (1\ \text{sec})$$

$$1\ \text{W} = (1\ \text{A})\ (1\text{V}) \qquad (1\ \text{KW} = 1000)\text{W}$$

ولترسيب (1 مول) من معدن الفضة Ag من محلوله (Ag^{+}) يلزم كمية كهرباء تساوي 1 F

ولترسيب (1 مول) من معدن النحاس Cu من محلوله (Cu^{++}) يلزم كمية كهرباء تساوي 2 F

ولترسيب (1 مول) من معدن الكروم Cr من محلوله (Cr^{+3}) يلزم كمية كهرباء تساوي 3 F

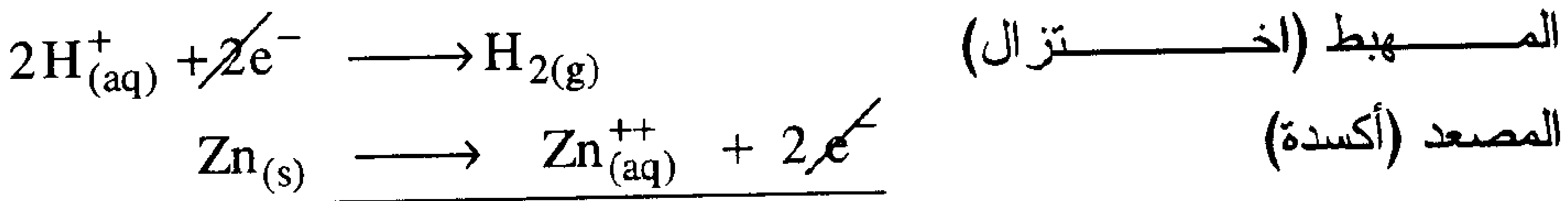
وذلك لأن كل ($1 mole^{-}$) يقابل (1 F) .

4- جهود الاختزال القياسية E° :

(الشروط القياسية هي : التركيز (1 mol/L) ودرجة الحرارة 25 °C)

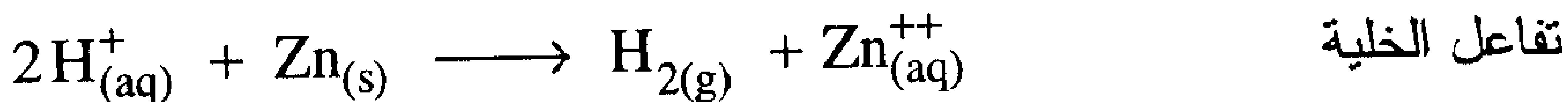
يمكن إنشاء خلية جلفانية من أي نصف خلية (معدن مغموس في ملح لهذا المعدن) والقطب الهيدروجيني ، ولقد اصطلح أن يكون الجهد القياسي للقطب الهيدروجيني يساوي الصفر $E^{\circ}(H^{+}, H_2) = 0.00\ V$ ، وبناء عليه يمكن قياس جهود الاختزال لمختلف أنواع الأقطاب (أو أنصاف الخلايا) .

مثال : قطب زنك مغموس في محلول كبريتات الزنك ($Zn / ZnSO_4$) يشكل نصف الخلية (أو نصف تفاعل الخلية) يربط عبر جسر ملحي مع قطب هيدروجيني وبذلك تتشكل الخلية التي تعمل عند 25 °C . يشير مقياس الفولط الذي يربط مع قطبي الخلية إلى فرق جهد يساوي (0.76 V) وينتج هذا عن عملية تأكسد الزنك واختزال الهيدروجين وفق التفاعلات :



المهبط (اختزال) $2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow H_{2(g)}$

المصعد (أكسدة) $Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{++}_{(aq)} + 2e^{-}$



تفاعل الخلية $2H^{+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \longrightarrow H_{2(g)} + Zn^{++}_{(aq)}$

ومن المعادلة (1) نجد :

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{red} - E^{o}_{oxd} = E^{o}_{H^{+}} - E^{o}_{Zn^{+2}}$$
$$0.76 = 0.00\,V - E^{o}_{Zn^{+2}}$$
$$E^{o}_{Zn^{+2}} = -\,0.76$$

ونجد ان جهد الاختزال سالب لأن الزنك لديه ميل أقل للاختزال من الهيدروجين .

إن الأيونات الأسهل اختزالاً من H^{+} يكون لها قيم موجبة لجهد الاختزال وتلك الأصعب اختزالاً من H^{+} يكون لها جهد اختزال سالب ، وعلى هذا الأساس رتبت تفاعلات الاختزال لكثير من الأيونات (نصف الخلية) في جدول السلسلة الكهركيميائية وفق القيم المتناقصة لجهد الاختزال من الأعلى نحو الأسفل. إن جهود الاختزال القياسية يمكن استخدامها للتنبؤ بتفاعل الخلية وحساب قيمة E^{o}_{cell} كما تستخدم لتحديد ما إذا كان تفاعل (أكسدة – اختزال) يحدث في خلية جلفانية تلقائياً أم لا ، وكذلك لتحديد تلقائية تفاعل لا يحدث في خلية جلفانية .

5- الترموديناميك وجهد الخلية : Cell Potentials and Thermodynamics

إن قيم ΔG^{o} و K_{c} يمكن حسابهما لتفاعل ما من E°_{cell}. تربط معادلة نرنست الشهيرة بين جهد الخلية (E) وجهد الخلية القياسي (E^{o}) وتعبير فعل الكتلة وتمكننا من حساب جهد الخلية عند أي تركيز للأيونات يختلف عن القيمة القياسية (1 M) .

$$-\Delta G = W_{max} \;;\; W_{max} = nFE_{cell}$$
$$\Delta G = -nFE_{cell} \quad \text{.............................}(7)$$
$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{o}_{cell} \quad \text{.............................}(8)$$

$\Delta G=$ تغير طاقة جبيس الحرة ; $\Delta G^{o}=$ تغير طاقة جبيس الحرة القياسي

$W_{max}=$ الشغل الأعظمي (الشغل المفيد)

n = عدد مولات الإلكترونات المتبادلة في تفاعل (أكسدة – اختزال)

F = الفاراداي ويساوي 96500

$E_{cell}=$ جهد الخلية ; $E^{o}_{cell}=$ جهد الخلية القياسي

تقاس ΔG بوحدة الجول (وحدات SI) ونتبين ذلك من :

$$W_{max}=\Delta G=(mol\bar{e})\left(\frac{coulombs}{mol\bar{e}}\right)\left(\frac{Joule}{coulomb}\right)$$

$$W_{max}=\Delta G=Joules$$

آ– **تحديد ثابت الاتزان** : يعد قياس ثابت الاتزان لتفاعل ما من تطبيقات الكيمياء الكهربائية ، إذ إننا نعلم أن ΔG^{o} ترتبط مع ثابت الاتزان (K_p للغازات ، K_c للمحاليل) بالعلاقة :

$$\Delta G^{o}=-RT\ln K_c \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

وبما أن ($\Delta G^{o}=-nFE^{o}_{cell}$) فإنه يمكننا الربط بين K_c, E° بالعلاقة التالية :

$$E^{\circ}_{cell}=\frac{RT}{nF}\ln K_c \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

جدول (1-14) : جهد الاختزال القياسي عند الدرجة 25 °C .

Half – Reaction	E° (volts)
$F_2(g)+2\bar{e} \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	+2.87
$PbO_2(s)+SO_4^{2-}(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons PbSO_4(s)+2H_2O$	+1.69
$2HOCl(aq)+2H^+(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Cl_2(g)+2H_2O$	+1.63
$MnO4^-(aq)+8H^++5\bar{e} \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq)+4H_2O$	+1.49
$PbO_2(s)+4H^+(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq)+2H_2O$	+1.46
$BrO^-_3(aq)+6H^+(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Br^-(aq)+3H_2O$	+1.44
$Au^{3+}(aq)+3\bar{e} \rightleftharpoons Au(s)$	+1.42
$Cl_2(g)+2\bar{e} \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	+1.36
$O_2(g)+4H(aq)\ 4\bar{e} \rightleftharpoons +\ 2H_2O$	+1.23
$Br_2(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	+1.07
$NO_3^-(aq)+4H^+(aq)+3\bar{e} \rightleftharpoons NO(g)+2H_2O$	+0.96
$Ag^+(aq)+\bar{e} \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(aq)+\bar{e} \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$I_2(s)+\bar{e} \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	+0.54
$NiO_2(s)+2H_2O+2\bar{e} \rightleftharpoons Ni(OH)_2(s)+2OH^-(aq)$	+0.49
$Cu^{2+}(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.34
$SO_4^{2-}(aq)+4H^+(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons H_2SO_3(aq)+H_2O$	+0.17
$2H^+(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons H_2(g)$	0.00
$Sn^{2+}(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Sn(s)$	-0.14
$Ni^{2+}(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Ni(s)$	-0.25
$CO^{2+}(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons CO(s)$	-0.28
$PbSO_4(s)+2\bar{e} \rightleftharpoons Pb(s)+SO^{2-}_4(aq)$	-0.36
$Cd^{2+}(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Fe(s)$	-0.44
$Cr^{3+}(aq)+3\bar{e} \rightleftharpoons Cr(s)$	-0.74
$Zn^{2+}(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Zn(s)$	-0.76
$2H_2O+2\bar{e} \rightleftharpoons H_2(g)+2OH^-(aq)$	-0.83
$Al^{3+}(aq)+3\bar{e} \rightleftharpoons Al(s)$	-1.66
$Mg^{2+}(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq)+\bar{e} \rightleftharpoons Na(s)$	-2.71
$Ca^{2+}(aq)+2\bar{e} \rightleftharpoons Ca(s)$	-2.76
$K^+(aq)+\bar{e} \rightleftharpoons K(s)$	-2.92
$Li^+(aq)+\bar{e} \rightleftharpoons Li(s)$	-3.05

ويستخدم اللوغاريتم العشري عادة في هذه العلاقة ، وعند الدرجة القياسية (25°C) وبعد تعويض قيمة F وثابت الغازات العام R (R = 8.314 J/mol.K) :

$$E^o_{cell} = \frac{0.0592}{n} \log K_c \quad \text{..................................} \quad (11)$$

الثابت (0.0592) له وحدة جول (J) مقسومة على كولوم أي (J/C) وهي تساوي الفولت و n هي عدد مولات الإلكترونات المتبادلة في تفاعل الخلية ، كما بيّنا سابقاً.

ب- تأثير التركيز على جهد الخلية :

The effect of concentration on cell potentials

عندما تكون تراكيز الأيونات في الخلية مساوية وحدة التركيز (1 M) يكون جهد الخلية (E) مطابقاً لجهدها القياسي E^o وعندما يتغير التركيز يتغير كذلك جهد الخلية ، وفي خلية تشتغل ، فإن الجهد ينخفض تدريجياً كلما استهلكت مواد الخلية وتقترب الخلية من حالة الاتزان عندما يقترب جهدها من الصفر ونقول في هذه الحالة أن الخلية (البطارية أو المركم) قد استنفذت .

إن تأثير التركيز على جهد الخلية توضحه معادلة نرنست (Nernest equation) نسبة إلى العالم (Walter nernest 1864 -1941) وهي التالية:

$$E_{cell} = E^o_{cell} - \frac{2.303\, RT}{n\, F} \log K \quad \text{..............................} \quad (12)$$

وعند الدرجة 25 °C يمكن كتابة المعادلة بشكل أكثر تداولاً :

$$E_{cell} = E^o_{cell} - \frac{0.0592}{n} \log K \quad \text{..............................} (13)$$

حيث K هي ثابت الاتزان لتفاعل الخلية ، و n عدد مولات الإلكترونات المتبادلة في تفاعل الخلية .

مسائل محلولة في الكيمياء الكهربائية

1- ميز بين : آ) الخلايا الكهرليتية والخلايا الجلفانية .

ب) التوصيل المعدني والتوصيل الكهرليتي . ج) الأكسدة والاختزال .

الجواب :

آ) 1) **الخلية الكهرليتية** : هي التي يتم تحلل المواد الموجودة بداخلها ، ويتم ذلك بتغذيتها بتيار مستمر (أي بتطبيق فرق جهد كهربائي خارجي عليـــها) ويكون محلولها مختلطاً بعضه ببعض ، وتحوي قطبي المصعد (موجب –أكسدة) والمهبط (سالب – اختزال) ، والتفاعلات بداخلها تتم بشكل غير تلقـــائي بســبب إجبارها عليها بفعل الجهد الخارجي .

2) – **الخلية الجلفانية** : هي خلية مولدة (منتجة) للتيـــار الكهربــــائي وتحــوي قطبين (أو مسريين) كل منهما يشكل نصف الخلية ، وهما شبه مفصوليـــن عــن بعضهما بحاجز مسامي أو بجسر ملحي أولهما يدعى المهبط ويكتسب شحنة موجبة (حيث تتم تفاعــلات الاختزال) وثانيهــما يدعـــى المصعد ويكتسب شحنة سـالبة (حيث تتم تفاعلات الأكسدة) ، وتتم التفاعلات بداخل هذه الخلية بشكل تلقائي عندما يتدفق التيار منها إلى الدائرة الخارجية .

ب) **التوصيل المعدني**: ويتم بفعل حركة الإلكترونات في المادة الصلبة(الأسلاك)

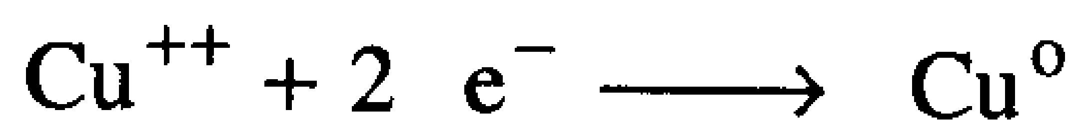
التوصيل الكهرليتي : ويتم بفعل حركة الأيونات في المحاليل .

جـــ) **الأكسدة** : تفاعل يرافقه فقد أو انطلاق الإلكترونات وازدياد في رقم الأكســـدة بالقيمة الموجبة :



$$Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{+3} + e^-$$

الاختزال : تفاعل يرافقه كسب أو امتصاص إلكترونات وانخفاض في رقم الأكسدة



$$Cu^{++} + 2\ e^- \longrightarrow Cu^o$$

2- كيف تعرّف المصعد والمهبط ؟

الجواب : يجب أن نميز بين خلايا التحليل الكهركيميائي والخلايا الجلفانية .

آ)- **خلايا التحليل الكهرليتي :** هي خلايا تعمـل علـى تحليـل (تحلـل) المـواد الموجودة بداخلها كهربائياً .

المصعد : معدن مغموس في محلول كهرليتي ويدعى (قطب أومسرى)، وتتم عنـده تفـاعلات الأكسـدة، ويوصـل عـادة إلـى القطـب الموجـب لمصـدر تغذية خارجي (بطارية) ولذلك فهو يحمل إشارته .

المهبط : معدن مغموس في المحلول الكهرليتي ويدعى (قطب) وتتم عنده تفـاعلات الاختزال ويوصل عادة إلى القطب السالب من مصدر التغذية الخارجي (البطاريـة) الذي يغذي الخلية ولذلك فهو يحمل إشارته .

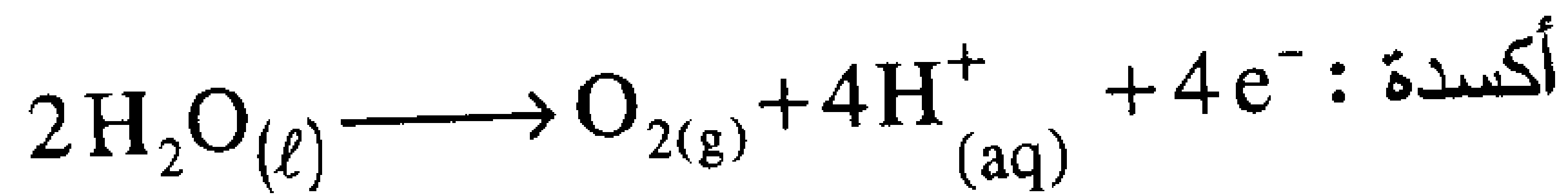
ب)- **الخلايا الجلفانية :** وهي خلايا مولده للتيار الكهربائي .

المصعد : هو مسرى (قطب) معدني مغموس في محلول ملح لـه ويمثـل نصـف الخلية ويقوم بنصف تفاعلها ويكتسب شحنة سالبة حيث تتم عنده تفاعلات الأكسـدة .

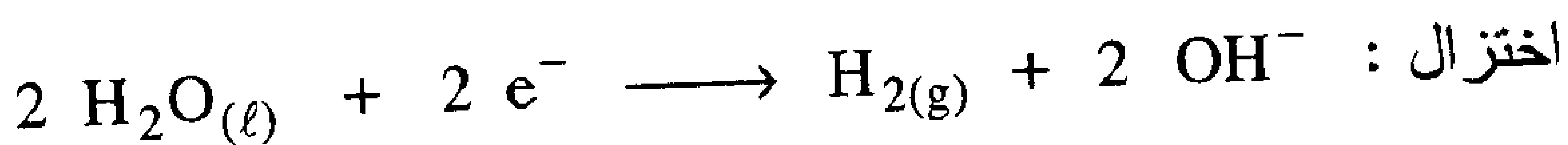
المهبط : هو مسرى (قطب) معدني مغموس في محلول ملح له ويمثـل النصـف الثاني من الخلية (ويقوم بنصف تفاعلها الثاني) ويكتسب عادة شحنة موجبة حيـث تتم عنده تفاعلات الاختزال .

3- أكتب معادلات تمثل تفاعلات أكسدة واختزال الماء .

الحـــل :



أكسدة : $2H_2O_{(\ell)} \longrightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$



اختزال : $2\ H_2O_{(\ell)} + 2\ e^- \longrightarrow H_{2(g)} + 2\ OH^-$

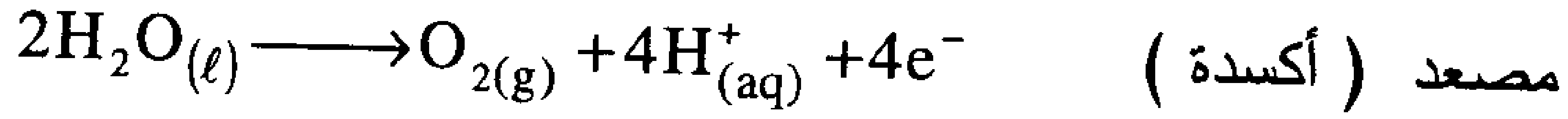
4- تنبأ بالنواتج التي تحصل عليها من التحليل المائي لحمض الكبريتيك .

الحـــل : يشابه حمض الكبريتيك بتأثيره في عملية التحليل الكهروكيميائي ،مـــادة كبريتات الصوديوم . يتأين حمض الكبريتيك في محاليله المائية المخففة وفق :

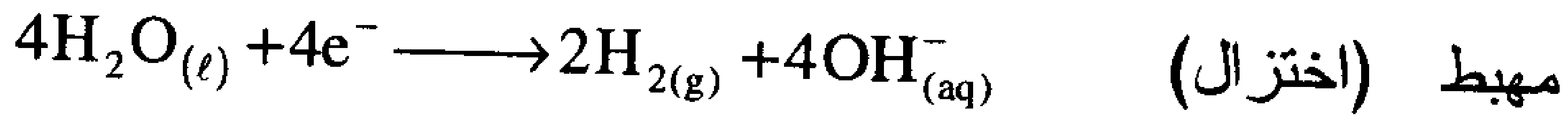


$$H_2SO_4 \longrightarrow 2\ H^+ + SO_4^{--}$$

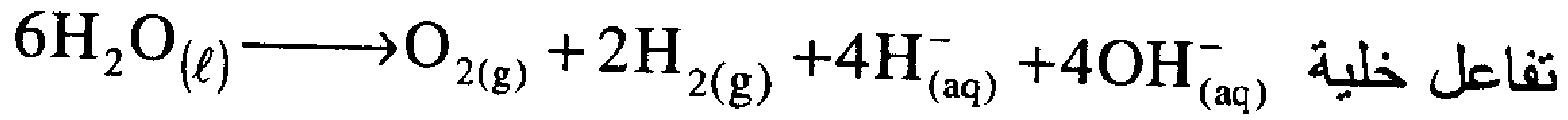
إن الماء أسهل أكسدة من SO_4^{--} عند المصعد وهو كذلك (أي المـــاء) أســهل اختزالاً من H^+ عند المهبط ولهذا يتأكسد الماء ويختزل في هـــذه الخليـــة وفــق التفاعلات :



$$2H_2O_{(\ell)} \longrightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$$ مصعد (أكسدة)



$$4H_2O_{(\ell)} + 4e^- \longrightarrow 2H_{2(g)} + 4OH^-_{(aq)}$$ مهبط (اختزال)



$$6H_2O_{(\ell)} \longrightarrow O_{2(g)} + 2H_{2(g)} + 4H^-_{(aq)} + 4OH^-_{(aq)}$$ تفاعل خلية

ولذلك نتوقع أن تكون نواتج التحليل الكهروكيميائي لمحلول حمض الكـــبريتيك هي الأكسجين والهيدروجين الغازيين ، ونلاحظ هنا أن حمض الكبريتيك لا يستهلك بل يقتصر دوره على نقل التيار الكهربائي في المحلول المائي .

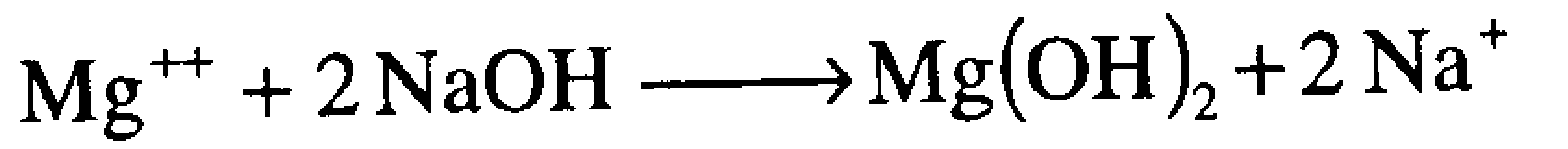
5- ما هي وظيفة كهروليت مثل Na_2SO_4 أو H_2SO_4 أثناء التحليل الكهروكيميائي للماء ؟ لماذا لا نستطيع إجراء التحليل على ماء نقي ؟ .

الحـــل : إن وظيفة هذه الكهروليتات تتمثل في نقـــل التيـــار الكـــهربائي داخـــل المحلول المائي ومن قطب إلى أخر ، كما تتمثل في تأمين التعادل الكهربائي حـــول كل (مسرى) بعد بدء عملية التحليل وتكّون أيونات H^+ و OH^- . ولا نســـتطيع

إجراء التحليل باستخدام ماء نقي بسبب موصليته الضعيفة جداً للتيار الكهربائي (ثابت تأين الماء النقي عند 25°C يساوي ($K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$) .

6- اكتب المعادلات الكيميائية التي تمثل التفاعلات التي تحدث عند استرجاع الماغنسيوم (Mg) من ماء البحر .

الحــــل : ترّسب أيونات Mg^{++} من ماء البحر على شكل هيدروكسيد المغنيسيوم $Mg(OH)_2$ ، بعد معالجتها بهيدروكسيد الصوديوم مثــلاً ، ثم يحول $Mg(OH)_2$ إلى كلوريد المغنسيوم $MgCl_2$ بعد تفاعله مع HCl وبعد أن يتبخر الماء .

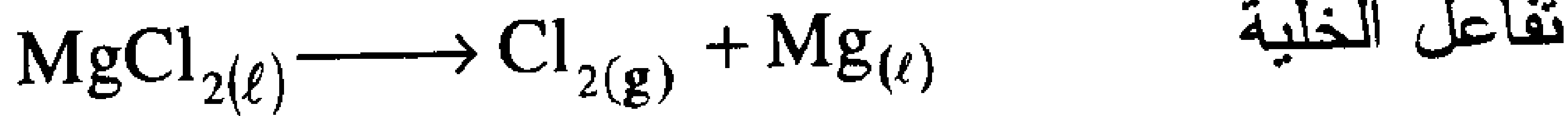

$$Mg^{++} + 2\,NaOH \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2\,Na^+$$


$$2Mg(OH)_2 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,MgCl_2 + 2\,H_2O$$

يصهر $MgCl_2$ وينقل إلى خلية تحليل حيث تتم التفاعلات التاليـــة باعتبـــار أن $MgCl_2$ يتأين إلى Mg^{++} و $2Cl^-$ في الحالة السائلة وتتجه أيونات Cl^- إلى القطب الموجب (المصعد) بينما تتجه أيونات Mg^{++} إلى القطب السالب (المهبط) حيث تتم التفاعلات التالية :


مصعد(أكسدة) $$2\,Cl^- \longrightarrow Cl_{2(g)} + 2e^-$$


مهبط (اختزال) $$Mg^{++} + 2e^- \longrightarrow Mg_{(\ell)}$$


تفاعل الخلية $$MgCl_{2(\ell)} \longrightarrow Cl_{2(g)} + Mg_{(\ell)}$$

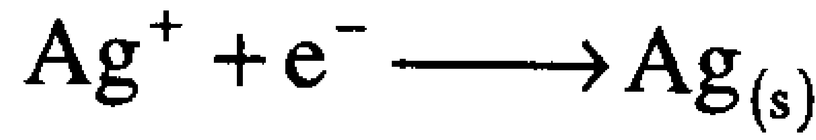
يتجمع غاز الكلور (Cl_2) عند المصعد بينما يتجمـــع المغنيســيوم الســائل $Mg_{(l)}$ عند المهبط .

7- ماهو الفاراداي (F) ؟ .

الحــــل :

هو كمية من الكهرباء تعادل 96500 كولوم وهو أيضا كمية الكهرباء التي يجب أن تزود بها خلية ما لكي تنتج مولا واحدا من الإلكترونات (أي عدد أفوجادرو منها) .

مثال : عند اختزال أيون الفضة Ag^{+} إلى معدن الفضة Ag :



$$Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag_{(s)}$$

يتفاعل مولا واحدا"من الإلكترونات $(1mole^{-})$ مع واحد مول من أيونات الفضة لينتج مولا واحدا من الفضة الصلبة أي ما يعادل (107.87 g) . بينما يلزم 2.0 مول من الإلكترونات لترسيب أيونات النحاس $Cu^{++} + 2e^{-} \longrightarrow Cu$

أي يلزم 2 فاراداي لإنتاج 1.0مول من دقائق النحاس المعدنية .

8- لقد عرفت أنه يمكن استخلاص الطاقة الكهربائية من خلية دانيال (Zn/Cu)

فإذا وضع Cu^{+2} ملامسا لمعدن الخارصين (الزنك) يختزل إلى Cu بينما يتأكسد Zn إلى Zn^{+2} دون توليد الكهرباء . فماذا يحدث في هذه الحالة للطاقة التي لم تستخلص بشكل طاقة كهربائية ؟

الحل :

تتبدد الطاقة على شكل حرارة ولا يستفاد منها في هذه الحالة ، بينما لو تم فصل نصفي الخلية وحدثت تفاعلاتهما عبر مرور الإلكترونات في الدارة الخارجية فإن هذه الطاقة يمكن الاستفادة منها على شكل تيار كهربائي .

9- ماهي وظيفة القنطرة الملحية (الجسر الملحي) في الخلية الجلفانيه ؟

الحل :

نتبين الجواب إذا تخيلنا عدم وجود القنطرة الملحية ، فماذا يحدث حول كل قطب ؟ وسنوضح ذلك من خلال مناقشة خلية (Zn/Cu) .

أ- يوجد ميل طبيعي (تلقائي) لذوبان معدن الزنك المغموس في محلول كبريتـــات الزنك وتتكون أيونات Zn^{++} بنتيجة مغادرة ذرات من الزنـــك للقطـــب المعدنـــي وتخلي كل ذرة عن زوج من الإلكترونات وهكذا يزيد عدد الإلكترونات على معدن الزنك وإذا كان مربوطا مع دارة خارجية فإن الإلكترونات تتدفق ويســـتمر ذوبـــان معدن الزنك وتحوله إلى أيونـــــات في المحلول ، ولكن بعد فترة بســـيطة جـــدا سيصبح تركيز أيونات Zn^{++} بجوار قطب الزنك كبيرا ويغدو الســـائل المحيـــط بالقطب مشحونا إيجابا مما يشكل عائقا يمنع المزيد من الذرات من التوجـــه نحـــو المحلول ومن ثم سيتوقف تدفق الإلكترونات .

ب- حول قطب النحاس المغموس في محلول كبريتات النحـــاس تتوجـــه أيونـــات Cu^{++} إلى القطب وتنتزع منه زوجا من الإلكترونات وتتحول إلى ذرات معدنيـــة تترسب على قطب النحاس وتستمر هذه العملية مادام سيل الإلكترونات يتدفق عـــبر الدارة الخارجية من قطب الزنك إلى قطب النحاس وبعد فـــترة بســـيطة ســـيصبح المحلول المحيط بقطب النحاس مشحونا سلبا بسبب زيادة تركيز أيونات SO_4^{--} مما يمنع المزيد من أيونات Cu^{++} من التوجه نحو قطب النحـــاس ويصعـــب ترســـب المزيد من النحاس . إذن بالمحصلة ســـــــوف تتوقف الخلية عن العمل ، لذلـــــك فإن القنطرة الملحية التي هي عبارة عن أنبوبة ضيقة مملوءة بمحلـــول كـــهروليتي مثل KNO_3 أو KCl في وسط جيلاتيني (يعمل على إبطاء حركتها) تغمـــس فـــي نصفي الخلية المفصولين، وهكذا فهي تؤمن التعادل الكهربائي بإرسال بعض مـــن أيونات موجبة إلى قطب النحاس لتعادله وبعض من أيونات سالبة نحو قطب الزنـــك لتأمين جو التعادل الكهربائي مما يسمح هكذا بمتابعة تفاعلات الأقطـــاب وجريـــان التيار الكهربائي عبر الدارة الخارجية في الخلية . وهكذا إذا يوجد جريان مســـتمر للإلكترونات في دارة الخلية الخارجية (سلك أو مقاومـــــة أو مصبـــاح) وجريـــان للأيونـــات في المحلول عبر القنطرة وذلك كله نتيجة تفاعلات الأكسدة التي تحـــدث عند المصعد (الزنك) وتفاعلات الاختزال التي تحدث عند المهبط (النحاس) .

10- كم فاراداي يلزم لاختزال مول واحد من كل مما يلي ليعطي الناتج المبين ؟

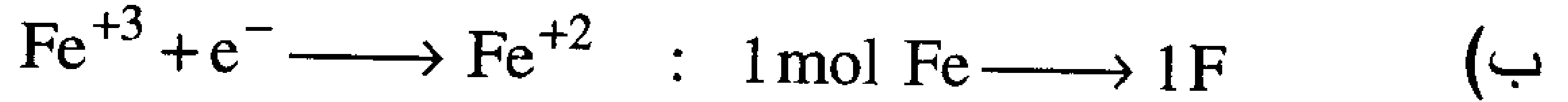

آ) $Cu^{+2} \rightarrow Cu$ ب) $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$

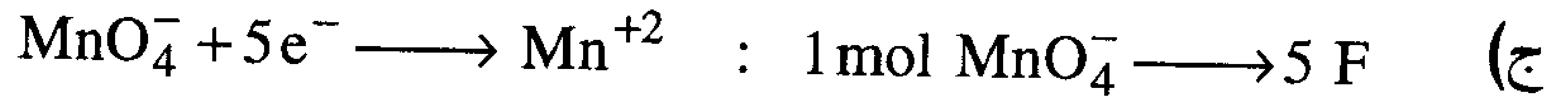

جـ) $MnO_4^- \rightarrow Mn^{+2}$ د) $F_2 \rightarrow 2F^-$

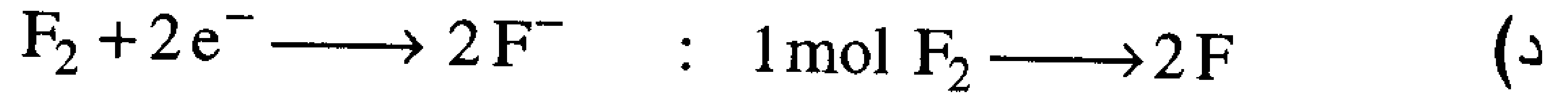

هـ) $NO_3^- \rightarrow NH_3$


الحـــل : آ) $Cu^{++} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$

لاختزال 1 مول من النحاس يلزم 2 F


ب) $1\,mol\ Fe \longrightarrow 1F \quad : \quad Fe^{+3} + e^- \longrightarrow Fe^{+2}$


ج) $1\,mol\ MnO_4^- \longrightarrow 5\,F \quad : \quad MnO_4^- + 5e^- \longrightarrow Mn^{+2}$


د) $1\,mol\ F_2 \longrightarrow 2F \quad : \quad F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$


هـ) $1\,mol\,NO_3^- \longrightarrow 8F \quad : \quad NO_3^- + 8e^- \longrightarrow NH_3$

11- كم يبلغ عدد الإلكترونات الموافقة إلى 1 كولوم من الشحنة ؟ .

الحـــل :

$$1F = 96500\ C = 1\,mol\ of\ e^- = 6.023 \times 10^{23}\ e^-$$

$$1 \qquad\qquad x$$

عدد الإلكترونات التي يحملها كولوم واحد من الشحنات

$$x = \frac{1 \times 6.023 \times 10^{23}}{96500} = 6.24 \times 10^{18}\ e^-$$

12- كم مولاً من الإلكترونات يتحرر عند أكسدة مول واحد من كـــل ممـــا يلـــي لاعطاء الناتج المبين ؟

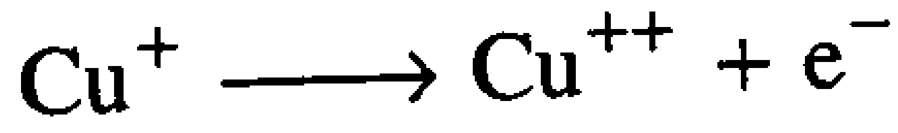

آ) $Cu^+ \rightarrow Cu^{++}$ ب) $Pb \rightarrow PbO_2$


جـ) $Cl_2 \rightarrow 2\,ClO_3^-$ د) $O_2 \rightarrow H_2O_2$


هـ) $NH_2 \rightarrow NO_2^-$

الحـــل :

آ) كل واحد مول من Cu تحرر 1 مول من الإلكترونات أي 1 F عند تحولها :



$$Cu^{+} \longrightarrow Cu^{++} + e^{-}$$

ب) يتحرر 4 مول من الإلكترونات : $Pb \longrightarrow PbO_2 + 4\,e$

جـ) يتحرر 10 مول من الإلكترونات : $Cl_2 \longrightarrow 2ClO_2^{-} + 10\,e^{-}$

د) يتحرر 2 مول من الإلكترونات : $O_2 \longrightarrow H_2O_2 + 2\,e^{-}$

هـ) يتحرر 8 مول من الإلكترونات : $NH_3 \longrightarrow NO_3^{-} + 8\,e^{-}$

13- كم مولا من الإلكترونات تلزم لإنتاج ما يلي :

آ) $10.0\ cm^3$ من غاز O_2 عند STP من محلول Na_2SO_4 المائي ؟

ج) $10.0\ gm$ من الألومنيوم من مصهور Al_2O_3 (في الكريوليت) ؟

ج) $5.0\ gm$ من Na من مصهور NaCl ؟

د) $5.0\ gm$ من Mg من مصهور $MgCl_2$ ؟

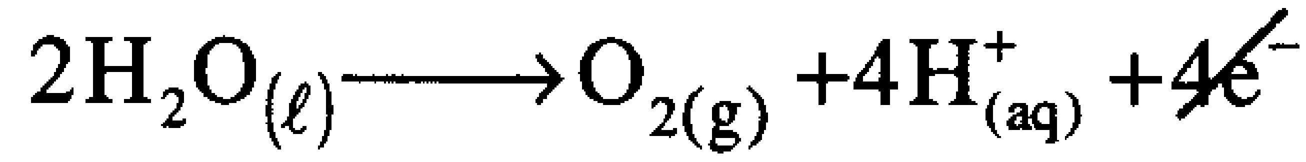
الحـــل :

آ) ينص قانون أفوجادرو على أن :

1 مول من أي غاز يشغل عند STP   22414 c.c

x مول   10c.c

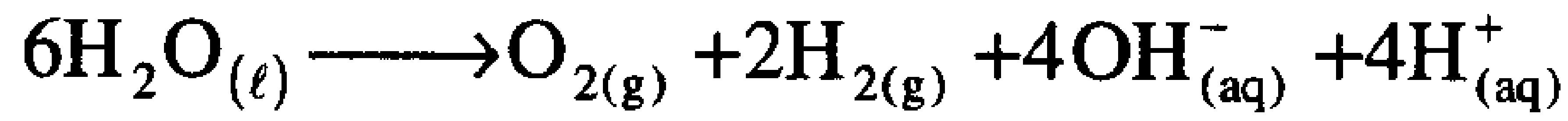
$$x = \frac{(10cm^3)(1mol)}{(22414cm^3)} = 4.46\times10^{-4}\ \ mol\ O_2$$



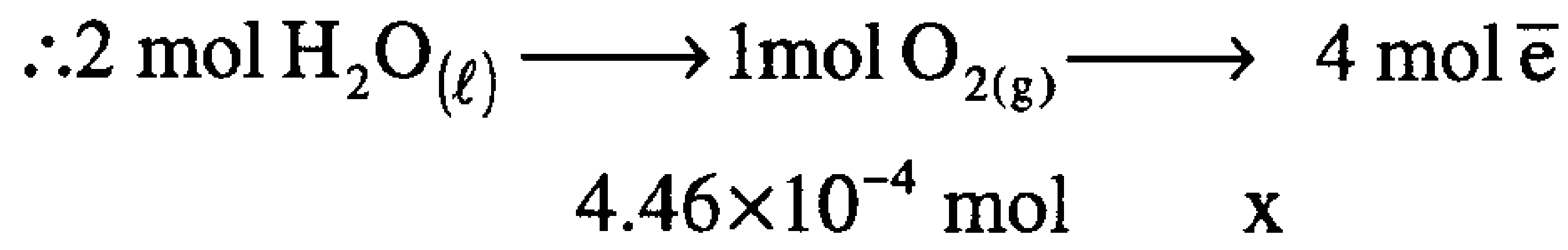
$$2H_2O_{(\ell)} \longrightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$$



$$4H_2O_{(\ell)} + 4e^- \longrightarrow 2H_{2(g)} + 4OH^-_{(aq)}$$



$$6H_2O_{(\ell)} \longrightarrow O_{2(g)} + 2H_{2(g)} + 4OH^-_{(aq)} + 4H^+_{(aq)}$$

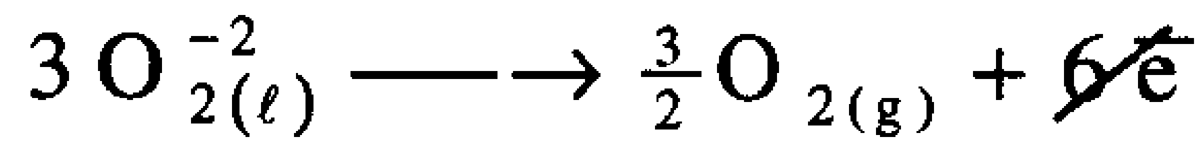


$$\therefore 2\ mol\ H_2O_{(\ell)} \longrightarrow 1mol\ O_{2(g)} \longrightarrow 4\ mol\ \bar{e}$$

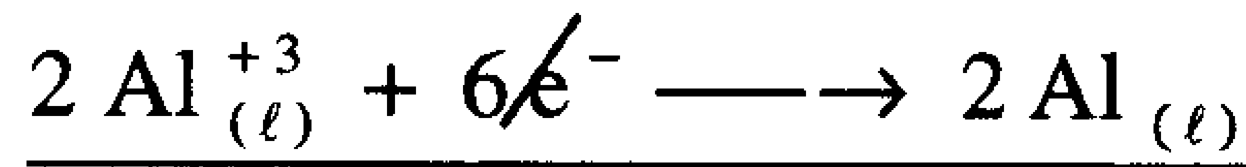
$$4.46\times10^{-4}\ mol \qquad x$$

$$x = \frac{(4.46\times10^{-4}\ mol)\times(4 mol e^-)}{1mol} = 1.78\times10^{-3}\ \ mol\ \bar{e}$$

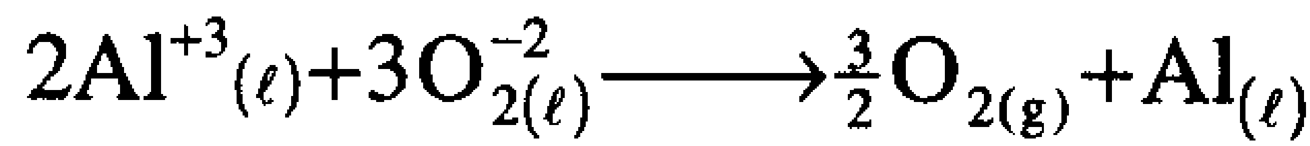
ب) $(10\ gm)\left(\frac{1 mol\ Al}{27gm}\right) = 0.37\ mol\ Al$



$$3\,O^{-2}_{2(\ell)} \longrightarrow \tfrac{3}{2}O_{2(g)} + 6\bar{e}$$



$$2\,Al^{+3}_{(\ell)} + 6e^- \longrightarrow 2\,Al_{(\ell)}$$



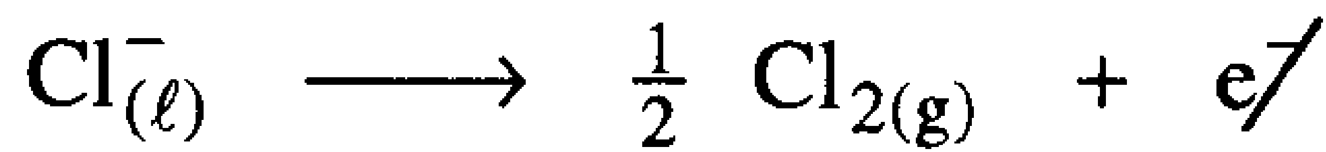
$$2Al^{+3}{}_{(\ell)} + 3O^{-2}_{2(\ell)} \longrightarrow \tfrac{3}{2}O_{2(g)} + Al_{(\ell)}$$

كل mol 2 من $Al_{(\ell)}$ يلزم لإنتاجها $6\ mol\ \bar{e}$

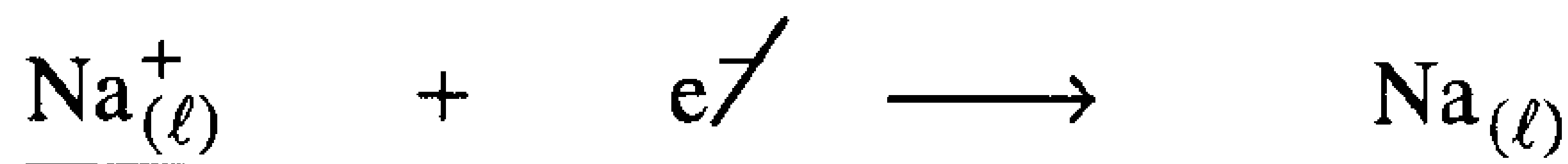
كل mol 0.37   x

$$x = \frac{(6 mol\bar{e})(0.37 mol)}{(2 mol)} = 1.11\ mol\bar{e}$$

جـ) $(5.0gm)\left(\frac{1 mol}{23\ gm}\right) = 0.217\ \ mol$



$$Cl^-_{(\ell)} \longrightarrow \tfrac{1}{2}\ Cl_{2(g)} + e$$



$$Na^+_{(\ell)} + e \longrightarrow Na_{(\ell)}$$



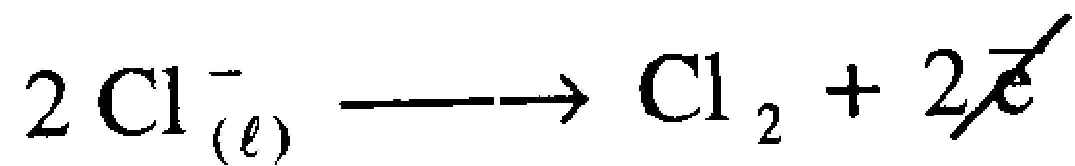
$$Na^+_{(\ell)} + Cl^-_{(\ell)} \longrightarrow \tfrac{1}{2}Cl_{2(g)} + Na_{(\ell)}$$

كل mol 1.0 من Na يلـــزم لإنتاجها $1 mol\ \bar{e}$

كل mol 0.217 من Na يلـــزم لإنتاجها x

$$x = \frac{(1\,mol\,\bar{e})(0.217\,mol)}{(1\,mol)} = 0.217\,mol\,\bar{e}$$

د) $$(5.0\,gm)\left(\frac{1\,mol}{24.31\,gm}\right) = 0.206\ mol$$



$$2\,Cl^-_{(\ell)} \longrightarrow Cl_2 + 2\bar{e}$$



$$\underline{Mg^{++}_{(\ell)} + 2\bar{e} \longrightarrow Mg_{(\ell)}}$$



$$Mg^{++}_{(\ell)} + 2Cl^-_{(\ell)} \longrightarrow Mg_{(\ell)} + Cl_{2(g)}$$

كل mol 1.0 من Mg يلــزم لإنتاجها $2\ mol\,e^-$

كل mol 0.206 من Mg يلــزم لإنتاجها x

$$x = \frac{(2\,mol\,\bar{e})(0.206\,mol)}{1\,mol} = 0.411\ mol\,\bar{e}$$

14- كم عدد جرامات الفضة التي يمكن طلاؤها على صينية بالتحليل الكـــهربائي من محلول يحتوي على Ag^+ ولمدة ثماني ساعات بتيار شـــدته 8.46 A ؟ مـــا المساحة التي ستغطيها الفضة مفترضا أن كثافة الفضـــة $(10.50\ gm/cm^3)$ ، وأن سماكة طبقة الفضة تساوي (0.00254 cm) ؟

الحـــل :

$$(8.46\ A)(8\ h)(3600\ sec) = 243648\ C$$

$$(243648\,C)\left(\frac{1F}{96500\,C}\right) = 2.53\,F$$



$$Ag^+ + \bar{e} \longrightarrow Ag$$

إذن يلزم F 1 (أي $1\,mol\,\bar{e}$) لترسيب 1 mol من Ag

$$x \qquad\qquad\qquad 2.53\ F$$

$$x=\frac{(1\text{mol Ag})(2.53\text{F})}{1\text{F}}=2.53\ \text{molAg}$$

وزن الفضة المترسبة

$$(2.53\ \text{mol Ag})\left(\frac{107.9\ \text{gm}}{1\ \text{mol Ag}}\right)=272.47\ \text{gm}$$

$$d=\frac{m}{V} \quad\Rightarrow\quad V=\frac{m}{d}$$

حجم الفضة المترسبة

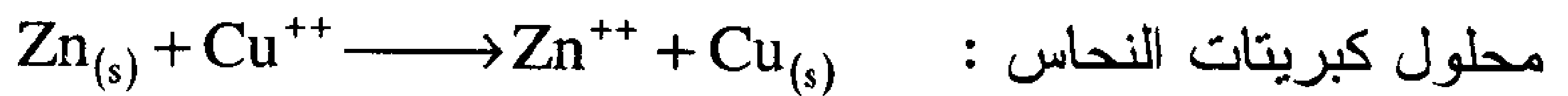
$$v=\frac{(27247\,\text{gm})}{(10.50\,\text{g}/\text{cm}^3)}=25.95\,\text{cm}^3$$

المساحة المغطاة

$$\frac{(25.95\text{cm}^3)}{(0.00254\text{cm})}=10216.3\text{cm}^2=1.02\times10^4\ \text{cm}^2$$

$$=1.02\,\text{m}^2$$

15- يحدث التفاعل التالي تلقائيا عندما نغمس قضيبا من معدن الزنك في محلول كبريتات النحاس :



$$Zn_{(s)}+Cu^{++}\longrightarrow Zn^{++}+Cu_{(s)}$$

صف خلية جلفانية تستفيد من ميزة هذا التفاعل . ماهي تفاعلات نصفي الخلية وبين المهبط والمصعد ونوع الشحنة على كل منها ؟ ووضح جهة جريان الأيونات وجهة جريان الإلكترونات .

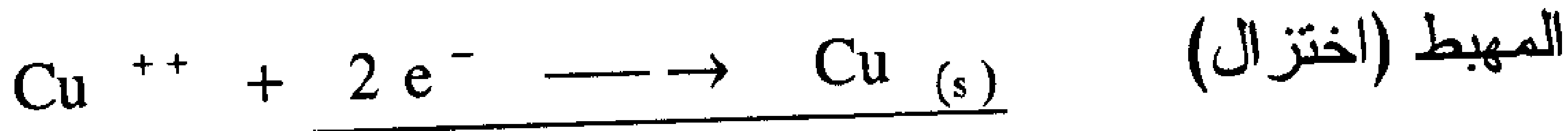
الحــــل :

لبناء هذه الخلية يجب أن نفكر في تفاعلات نصف الخلية . الأول يجب أن يحوي قطب الزنك المغموس في محلول يحوي أيونات الزنك Zn^{++} (نترات الزنك $Zn(NO_3)_2$ أو كبريتات الزنك $ZnSO_4$) أما الثاني فيجب أن يحوي قطب النحاس مغموسا في محلول أيونات النحاس Cu^{++} (مثلا $Cu(NO_3)_2$ أو $CuSO_4$) ولنكتب تفاعلي نصف الخلية :



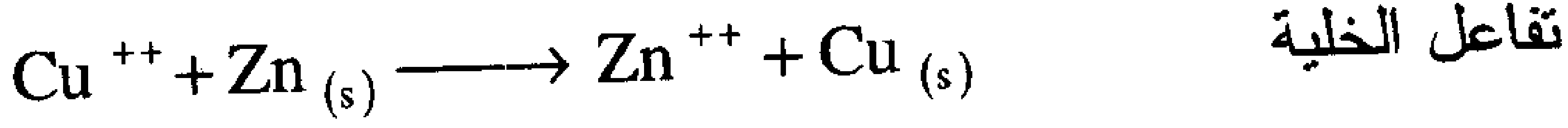
المصعد (أكسدة) $\quad Zn_{(s)}\longrightarrow Zn^{++}+2e^{-}$

المهبط (اختزال)

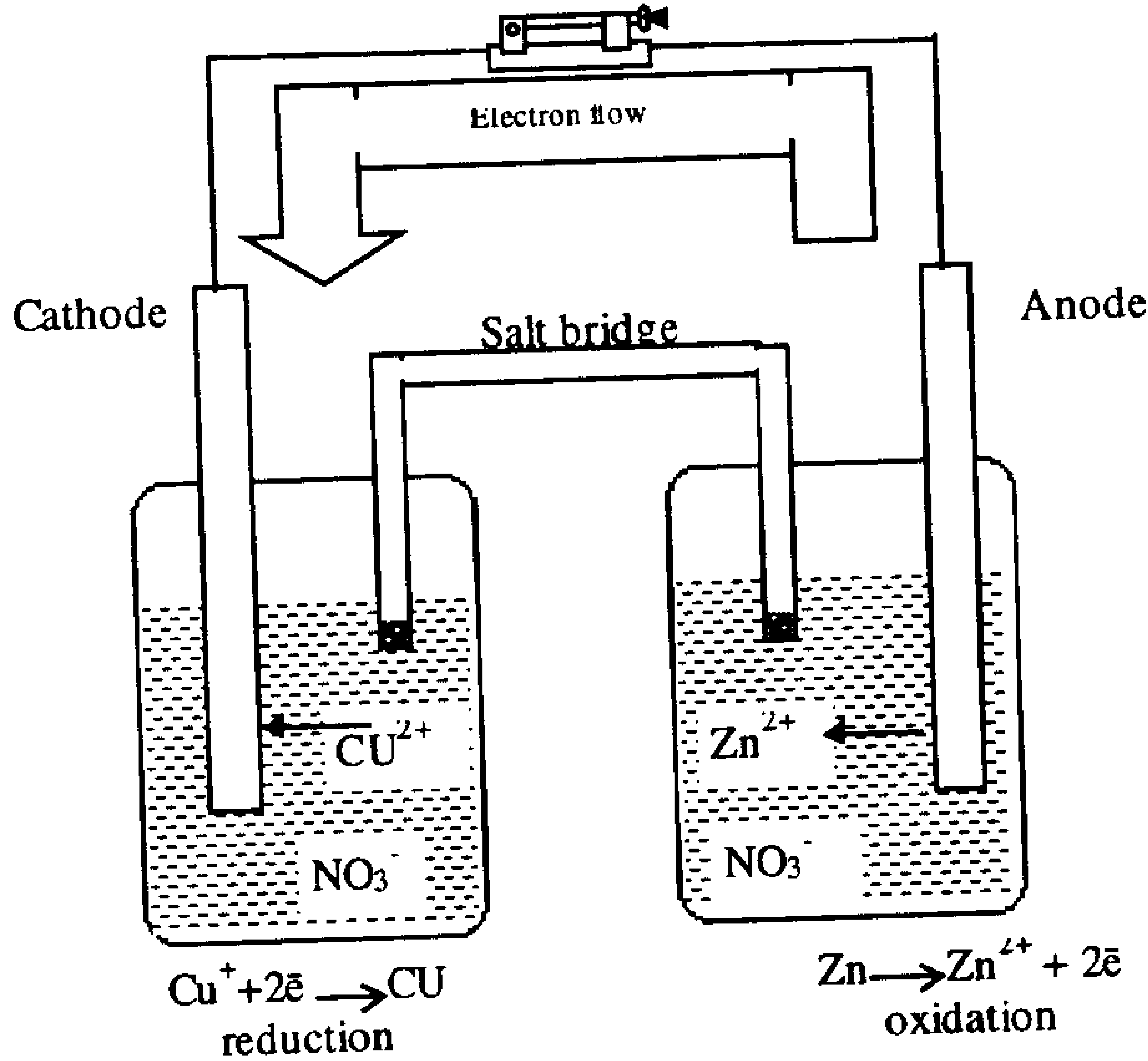


$$Cu^{++} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$$

تفاعل الخلية



$$Cu^{++} + Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{++} + Cu_{(s)}$$

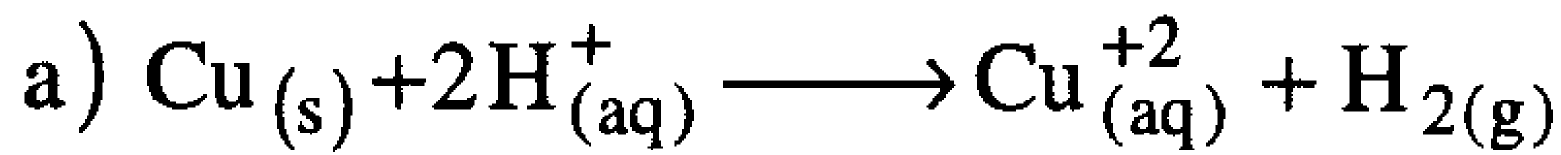


شكل(14-3) نموذج خلية

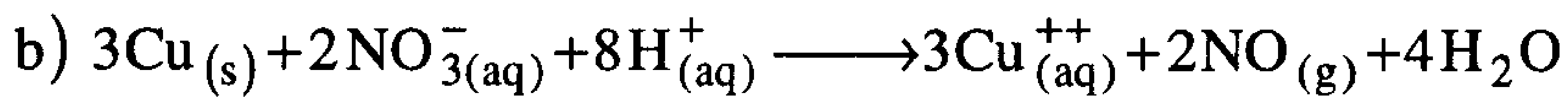
جلفانية (Zn/Cu)

بما أن الزنك هو الذي تأكسد فإنه المصعد ولسوف يحمل شحنة سـالبة ، أما النحاس فهو المهبط ولسوف تكون شحنته موجبة .الانيونـات (السـالبة) فـي المحلول تتجه نحو المصعد لتعادله لأنه أصبح محـاطا بعدد كبير من Zn^{++} . أما الكاتيونات (الموجبـة) فتتحرك نحو المهبـط كي تعدله لأنه أصبح محاطـا بعدد كبير من أيونات SO_4^{--} . شكل (3) : نموذج خليـة جلفانيـة(Zn/Cu) تتدفق الإلكترونات عبر الدارة الخارجية للخلية من القطب السالب (المصعد) إلـى القطب الموجب (المهبط) .

16- حدد فيما إذا كان التفاعلان التاليان تلقائيين أم لا وفق الاتجاه المكتـوب ، وإذا لم يكونا كذلك ، أعط الاتجاه التلقائي .



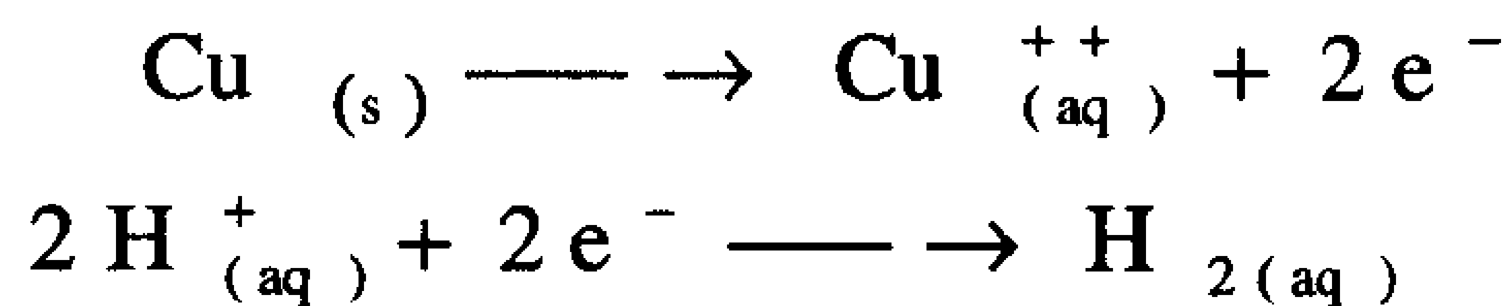
a) $Cu_{(s)} + 2H^{+}_{(aq)} \longrightarrow Cu^{+2}_{(aq)} + H_{2(g)}$



b) $3Cu_{(s)} + 2NO^{-}_{3(aq)} + 8H^{+}_{(aq)} \longrightarrow 3Cu^{++}_{(aq)} + 2NO_{(g)} + 4H_2O$

الحـــل :

a) إن تفاعلي نصف الخلية هما :



$$Cu_{(s)} \longrightarrow Cu^{++}_{(aq)} + 2e^{-}$$
$$2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow H_{2(aq)}$$

نجد هنا أن H^{+} يختزل و Cu يتأكسد ، لذلك يكون :

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{red} - E^{\circ}_{oxd} = E^{\circ}_{H^{+}} - E^{\circ}_{Cu^{++}}$$
$$= (0.00\ V) - (0.34\ V) = -0.34\ V$$

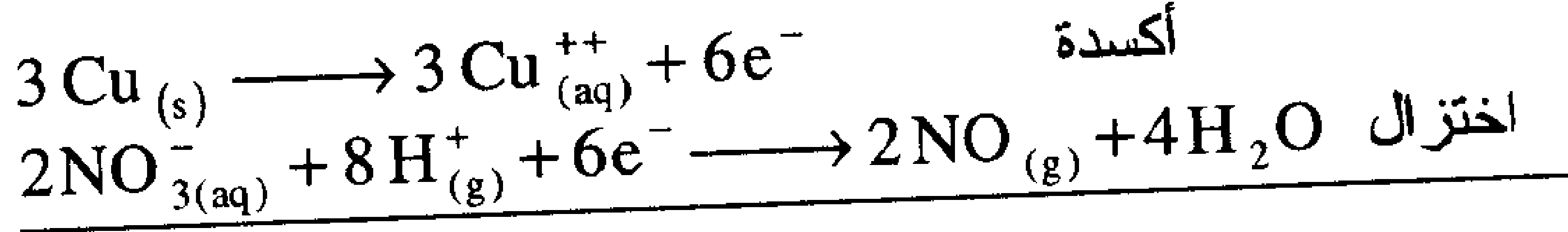
إن فرق جهد الخلية سالب ولذلـــك فالتفـاعل (a) غـير تلقـائي وفـق الاتجـاه المكتوب ويكون التفاعل تلقائيا وفق الاتجاه :



$$H_{2(g)} + Cu^{++} \longrightarrow Cu_{(s)} + 2H^{+}_{(aq)}$$

ملحوظة : لعلك لاحظت أن النحاس لايذوب في حمض HCl (جهد الخلية ســالب) ولأن العامل المؤكسد هو H^{+} فقط :

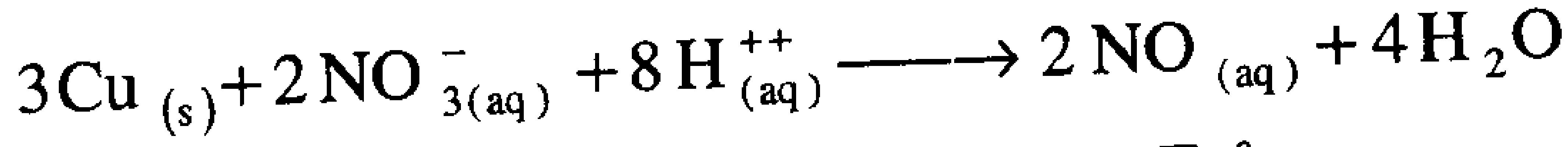
b) إن نصفي تفاعل الخلية هما :



$$3\,Cu_{(s)} \longrightarrow 3\,Cu^{++}_{(aq)} + 6e^-$$ أكسدة

$$2NO^-_{3(aq)} + 8\,H^+_{(g)} + 6e^- \longrightarrow 2NO_{(g)} + 4H_2O$$ اختزال

تفاعل الخلية



$$3Cu_{(s)} + 2\,NO^-_{3(aq)} + 8\,H^{++}_{(aq)} \longrightarrow 2\,NO_{(aq)} + 4\,H_2O$$

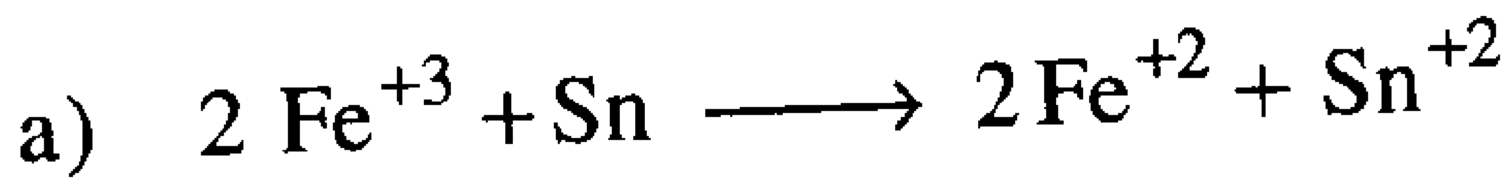
$$E^\circ = E^\circ_{red} - E^\circ_{oxd} = E^\circ_{NO_3^-} - E^\circ_{Cu^{++}}$$

$$E^\circ = (0.96\ V) - (0.34\ V) = 0.62\ V$$

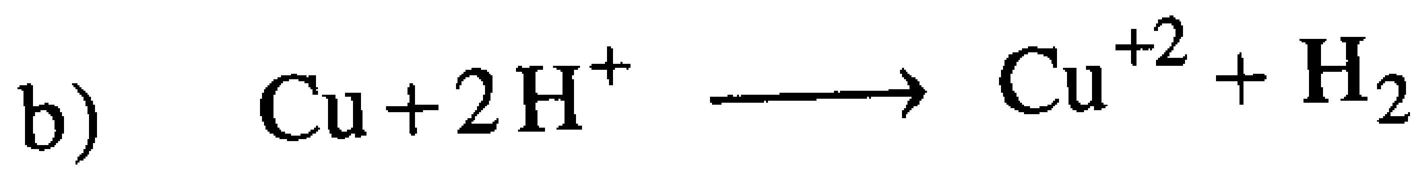
بما أن جهد الخلية موجب فالتفاعل تلقائي وفق الاتجاه المكتوب .

ملحوظة: إن النحاس يذوب فعلا (يتفاعل) مع حمض النيتريك الذي يحوي أيونـات NO_3^- كعامل مؤكسد .

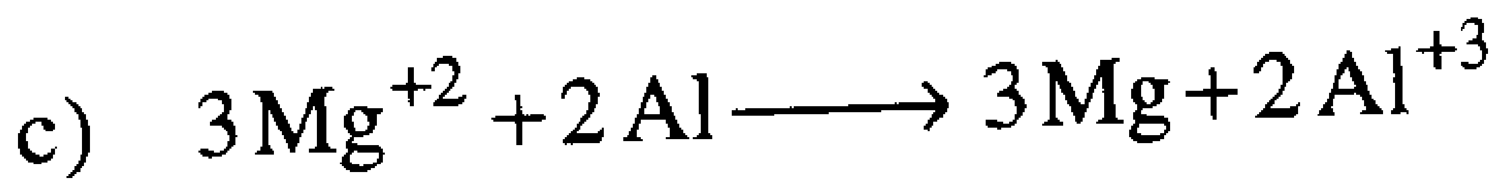
17– حدد بدون حساب E^0 ما إذا كانت التفاعلات التالية تحدث تلقائيا :



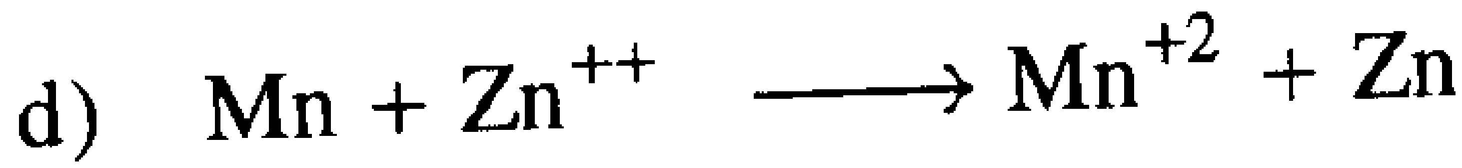
a) $2\,Fe^{+3} + Sn \longrightarrow 2\,Fe^{+2} + Sn^{+2}$



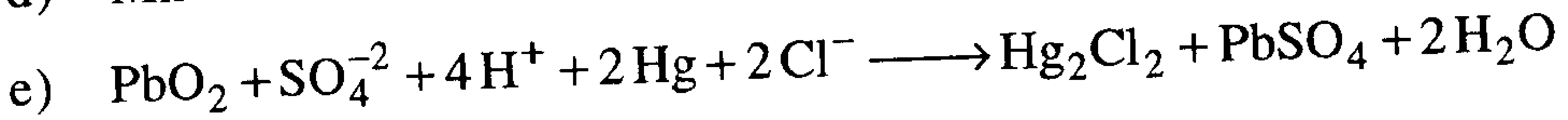
b) $Cu + 2H^+ \longrightarrow Cu^{+2} + H_2$



c) $3Mg^{+2} + 2\,Al \longrightarrow 3Mg + 2\,Al^{+3}$



d) $Mn + Zn^{++} \longrightarrow Mn^{+2} + Zn$



e) $PbO_2 + SO_4^{-2} + 4H^+ + 2Hg + 2Cl^- \longrightarrow Hg_2Cl_2 + PbSO_4 + 2H_2O$

الحـــل :

تستند هذه المناقشة إلى أنه في جدول السلسلة الكهركيميائية رتبت أنصاف التفاعلات بحسب قوتها الاختزالية ، فالمادة الأكثر اختزالا هي ذات الجهد الموجـب الأكبر والأقل تأتي بعدها وهكذا . فإذا كان نصف تفاعـــل في خلية ماهو الأعلى في الترتيب فإنه سيعاني اختزالا حتما بينما نصف التفاعل الأخر فإنه سوف يجـبر على أن يقوم بتفاعل أكسدة ، فإذا كان التفاعل المكتوب يتوافق مع ما ذكر أعـــلاه حيث قلنا إنه تلقائي وإن لم يتوافق قلنا إنه غير تلقائي .

a) نلاحظ أن جهد اختزال (Fe^{+3}/Fe^{+2}) أعلى من جهد اختزال (Sn/Sn^{+2}) ولذلك فالأول يجب أن يختزل والثاني يجبر على التأكسد وهذا ينسجم مع التفاعل وفق ما هو مكتوب ولذلك فهو تلقائي .

b) سبقت مناقشة هذا التفاعل في المثال (16) وتبين أنه غير تلقائي لأن E^o كانت سالبة .

وبالمناقشة كما في الفقرة (a) نصل إلى النتائج التالية :

c) غير تلقائي . d) تلقائي . e) تلقائي .

18- بين في كل زوج مما يلي ، أيهما العامل المؤكسد الأقوى .

آ) ClO_3^- أو Cl_2 ب) $Cr_2O_7^{-2}$ أو O_2

جـ) $Cr_2O_7^{-2}$ أو MnO_4^- د) Hg_2Cl_2 أو PbO_2

الحـــل :

إن أفضل مادة مؤكسدة هي تلك الموجودة على يسار السهمين وفي أعلى السلسلة الكهروكيميائية (انظر الجدول 1) ، وبما أن المادة التي تختزل تعد مؤكسدة لذلك فإن المادة التي لها جهد اختزال أكبر هي المؤكسد الأقوى .

آ) ClO_3^- لها جهد اختزال أكبر من Cl_2 لذلك فالأولى هي العامل المؤكسد الأقوى .

ب) $Cr_2O_7^{-2}$ أقوى من O_2 .

جـ) MnO_4^- أقوى من $Cr_2O_7^{-2}$.

د) PbO_2 أقوى من Hg_2Cl_2 .

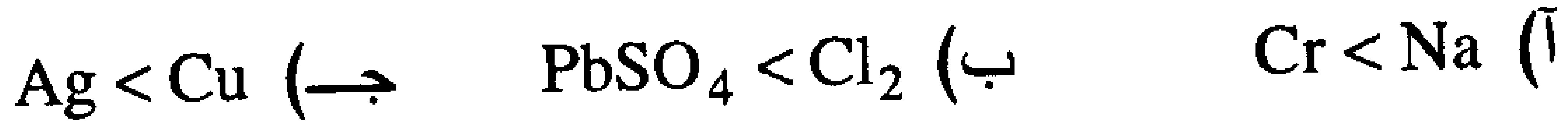
19- بين في كل زوج مما يلي أيهما العامل المختزل الأفضل .

آ) Cr أو Na ب) Cl_2 أو $PbSO_4$ جـ) Cu أو Ag


د) Sn أو I^- هـ) H_2O أو H_2

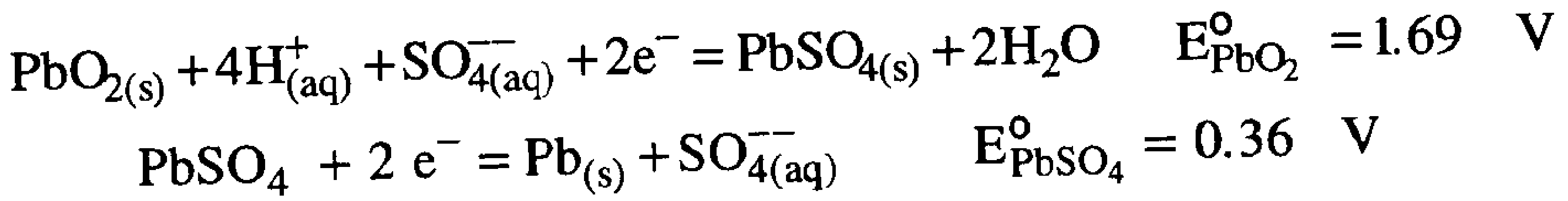
ج : سنشير بإشارة (>) أكبر للعامل الأقوى(الأفضل) .

إن العامل المختزل الأفضل أو الأقوى هو الذي يقع على يمين السـهمين وفـي أسفل الجدول في السلسلة الكهروكيميائية ، وإن المـادة التي تتأكسد هـي عـامل مختزل :


آ) $Cr < Na$ ب) $PbSO_4 < Cl_2$ جـ) $Ag < Cu$


د) $I^- < Sn$ هـ) $H_2O < H_2$

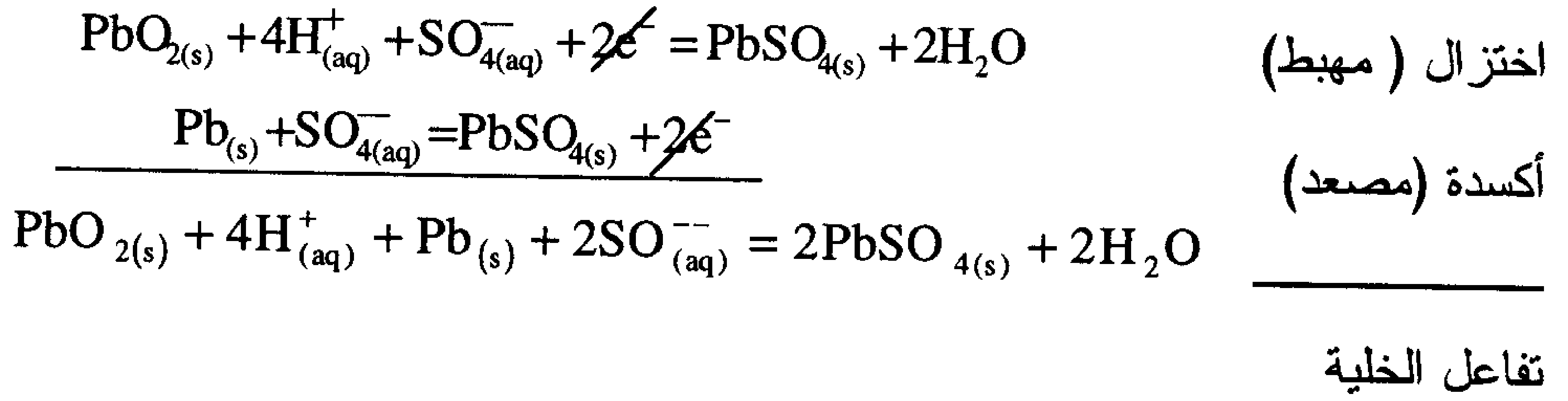
20- بنيت خلية جلفانية باستخدام قطـب مصنـوع مـن الرصـاص وأكسيـد الرصاص (PbO_2) مغموس في حمـض الكـبريتيك كمحلـول كـهرليتي ، إن تفاعل وجهد نصف الخلية هو :


$$PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + SO^{--}_{4(aq)} + 2e^- = PbSO_{4(s)} + 2H_2O \quad E^o_{PbO_2} = 1.69 \ V$$
$$PbSO_4 + 2e^- = Pb_{(s)} + SO^{--}_{4(aq)} \quad E^o_{PbSO_4} = 0.36 \ V$$

ماهو تفاعل الخلية ؟ وما قيمة فرق الجهد القياسي ؟

الحـــل :

إن تفاعل نصف الخلية ذو جهد الاختزال الأكبر (الأكثر إيجابـــا) يعـاني اختزالا، والنصف ذو جهد الاختزال الأقل يجبر على التأكســد ، وهـذا يعنـي أن نصف التفاعل الأول المعطى سوف يجري كتفاعل اختزال بينما التفـــاعل الثـاني سيجبر على تغيير اتجاهه إلى تفاعل أكسدة (أي لابد وأن ينعكس التفاعل) وسـتكون تفاعلات الخلية هي :



$$PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + SO^{--}_{4(aq)} + 2e^- = PbSO_{4(s)} + 2H_2O$$

$$Pb_{(s)} + SO^{--}_{4(aq)} = PbSO_{4(s)} + 2e^-$$

$$PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + Pb_{(s)} + 2SO^{--}_{(aq)} = 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O$$

تفاعل الخلية

إن هذا التفاعل هو الذي يحدث في المدخرات الرصاصية (النضائد) أو بطارية السيارة المعروفة . يمكن حساب فرق الجهد في الخلية كما يلي :

$$E^o_{cell} = E^o_{red} - E^o_{oxd} = E^o_{PbO_2} - E^o_{PbSO_4}$$

$$= (1.69\ V) - (-0.36\ V) = 2.05\ V$$

وهكذا فإن كل خلية تقدم لنا فرق جهد (2.05 V) وفي بطارية السيارة تكرر هذه الخلية ست مرات ليصبح فرق الجهد الكلي حوالي (12V) ، وفي السيارات الكبيرة (نقل) يلزم بطاريات بجهد 24 V ولذلك تكرر الخلية 12 مرة .

21- محلول كلور الصوديوم المستقر (غير المقلب) حلل كهربائيا لمدة 25 دقيقة ، ثم تمت معايرته بواسطة (0.250 M HCl) ، وقد تطلبت المعايرة $15.50\ cm^3$ من الحمض ، فما هي شدة التيار أثناء التحليل ؟

الحـــل :

عند نقطة التعادل (1.0 M) من HCl يتفاعل مع (1.0 M) من NaOH

$$0.250\ M\ HCl \rightarrow 1000\ cm^3$$

$$x \qquad 15.50\ cm^3$$

$$x = \frac{(0.250)(15.50)}{1000} = 3.875 \times 10^{-13}\ mol\ \ HCl$$ عدد مولات

عند التعادل يتساوى عدد مولات HCl مع عدد مولات NaOH



$$Na^+ + e^- \longrightarrow Na_{(\ell)}$$

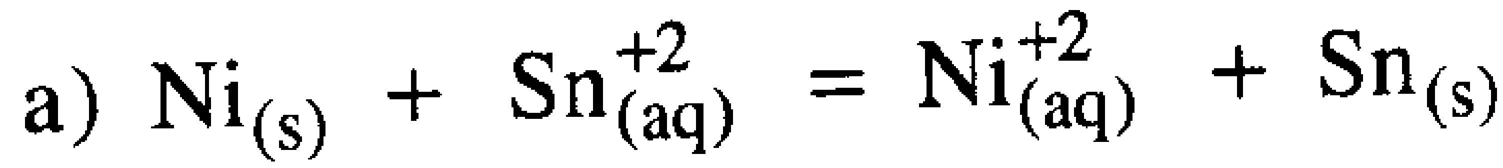
∴ لاختزال 1 مول من Na^+ إلى $Na_{(\ell)}$ يلزم $(1 mol\ e^-)$ أو 96500 C

x $\qquad 3.875\times10^{-3}$

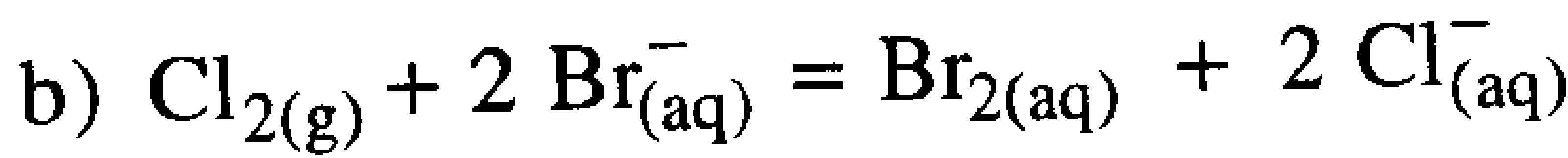
$$x = \frac{(96500\ C)(3.875\times10^{-3}\ mol)}{1\,mol} = 373.89\ \ C$$

$$I=\frac{Q}{t}=\frac{(373.89C)}{(25)(60\,sec)}=0.249C/sec=0.249\,A$$

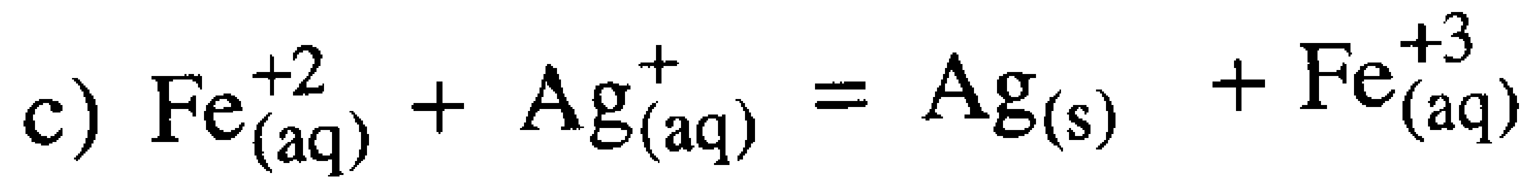
22– اكتب ثوابت الاتزان للتفاعلات التالية :



a) $Ni_{(s)} + Sn^{+2}_{(aq)} = Ni^{+2}_{(aq)} + Sn_{(s)}$



b) $Cl_{2(g)} + 2\ Br^{-}_{(aq)} = Br_{2(aq)} + 2\ Cl^{-}_{(aq)}$



c) $Fe^{+2}_{(aq)} + Ag^{+}_{(aq)} = Ag_{(s)} + Fe^{+3}_{(aq)}$

ج :

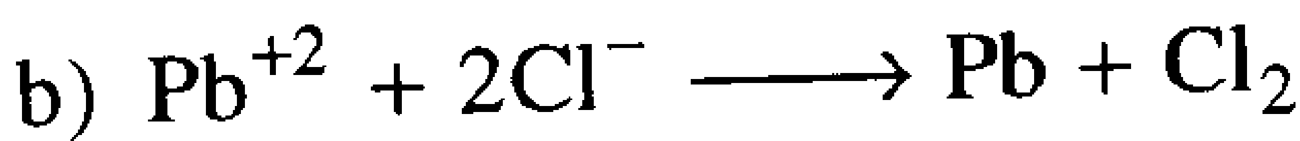
a) $K_c = \dfrac{[Ni^{+2}]}{[Sn^{+2}]}$ $\qquad$ b) $K_c = \dfrac{[Cl^{-}]^2[Br_2]}{[Br^{-}]^2.P_{Cl_2}}$

c) $K_c = \dfrac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}][Ag^{+}]}$

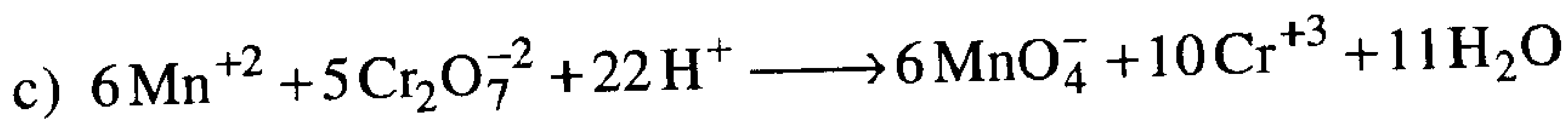
23– احسب ΔG^{o}_{298} بالكيلو جول للتفاعلات التالية :



a) $Ca^{+2} + Mg \longrightarrow Ca + Mg^{+2}$



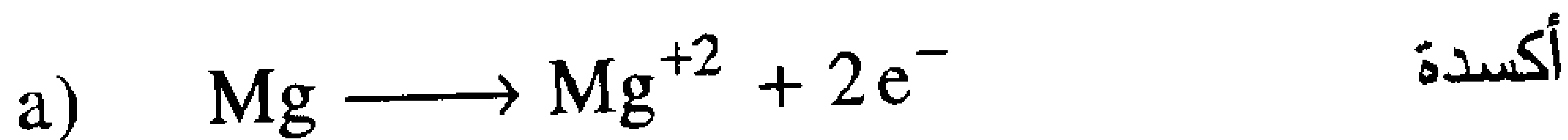
b) $Pb^{+2} + 2Cl^{-} \longrightarrow Pb + Cl_2$



c) $6Mn^{+2} + 5Cr_2O_7^{-2} + 22H^{+} \longrightarrow 6MnO_4^{-} + 10Cr^{+3} + 11H_2O$

الحـــل :

نحسب ΔG^{o}_{298} من العلاقة : $\Delta G^{o}_{298} = -nFE^{o}$ ولذلك يلزمنا حســاب جـهد الخلية القياسي E^{o} وعدد الإلكترونات المتبادلة (n) في التفاعل .



a) $Mg \longrightarrow Mg^{+2} + 2e^{-}$ $\qquad$ أكسدة

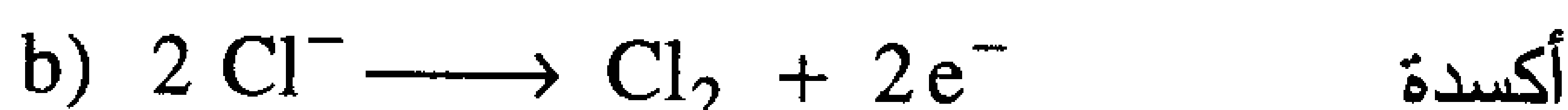


$$Ca^{+2} + 2e^- \longrightarrow Ca$$ اختزال

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{red} - E^\circ_{oxd} = (-2.76) - (-2.38) = -0.38\ V$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -(2)(96500\ C)(-0.38\ V)$$

$$= 73340\ J \qquad = 73.34\ KJ$$



b) $$2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$ أكسدة



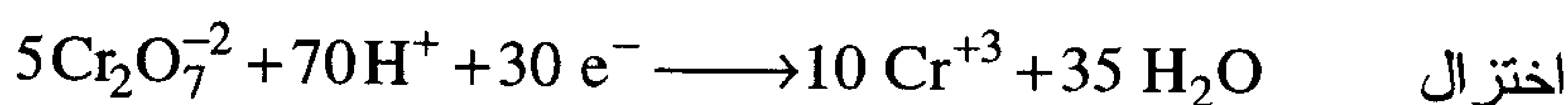
$$Pb^{+2} + 2e^- \longrightarrow Pb$$ اختزال

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{red} - E^\circ_{oxd} = (-0.13) - (1.36) = -1.49\,V$$

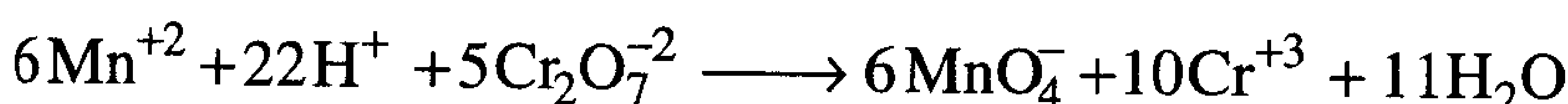
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = (2)(96500)(-1.49) = -287570\,J \approx 288\ KJ$$



c) $$6Mn^{+2} + 24H_2O \longrightarrow 6MnO_4^- + 48H^+ + 30e^-$$ أكسدة



$$5Cr_2O_7^{-2} + 70H^+ + 30\,e^- \longrightarrow 10\,Cr^{+3} + 35\,H_2O$$ اختزال

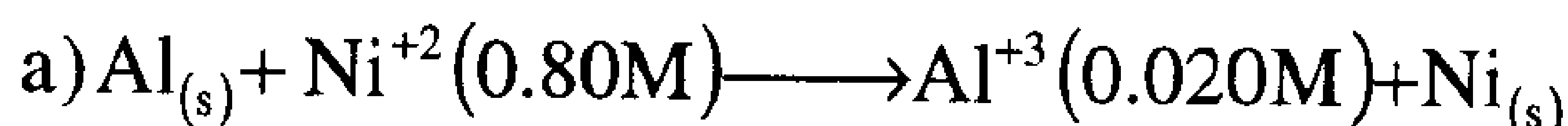


$$6Mn^{+2} + 22H^+ + 5Cr_2O_7^{-2} \longrightarrow 6MnO_4^- + 10Cr^{+3} + 11H_2O$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{red} - E^\circ_{oxd} = (1.33) - (-1.49) = -0.16\,V$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -nFE^\circ = -(30)(96500)(-0.16) = 463200\,J \approx 463.20\ KJ$$

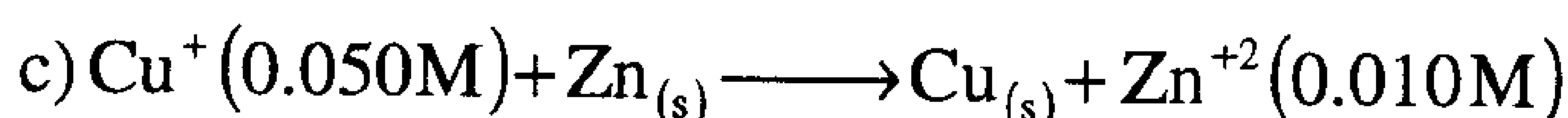
24- احسب E° و E و ΔG (بالكيلو جول) لتفاعلات الخلايا التالية (غير موزونة)



a) $$Al_{(s)} + Ni^{+2}(0.80M) \longrightarrow Al^{+3}(0.020M) + Ni_{(s)}$$



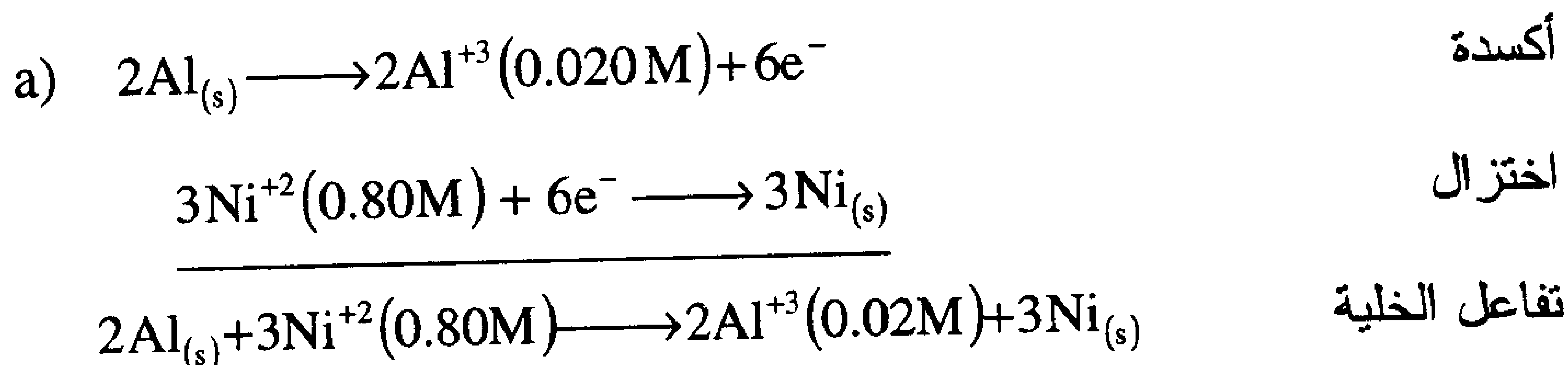
b) $$Ni_{(s)} + Sn^{+2}(1.10M) \longrightarrow Sn_{(s)} + Ni^{+2}(0.010M)$$



c) $$Cu^+(0.050M) + Zn_{(s)} \longrightarrow Cu_{(s)} + Zn^{+2}(0.010M)$$

الحـــــل :

نحسب E^{o} لتفاعل كل خلية ثم نحسب E من معادلة ترنست آخذين في الحســـبان تراكيز المواد ومن ثم نحسب ΔG من العلاقة : $(\Delta G = -nFE)$.



a) أكسدة $2Al_{(s)} \longrightarrow 2Al^{+3}(0.020M) + 6e^{-}$

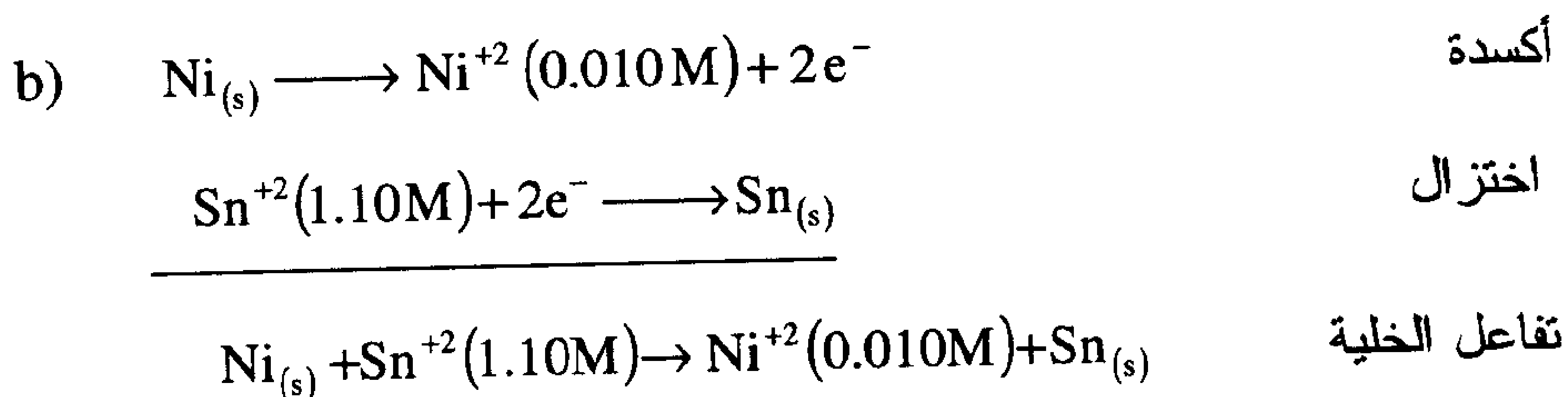
اختزال $3Ni^{+2}(0.80M) + 6e^{-} \longrightarrow 3Ni_{(s)}$

تفاعل الخلية $2Al_{(s)} + 3Ni^{+2}(0.80M) \longrightarrow 2Al^{+3}(0.02M) + 3Ni_{(s)}$

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{red} - E^{\circ}_{oxd} = (-0.25)(-1.67) = 1.42\,V$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n}\log\frac{[0.02]^2}{[0.80]^3} = 1.42 + 0.031 = 1.451\,V$$

$$\Delta G = -nFE = -(6)(96500)(1.451) = -840129\,J \approx -840.13\ KJ$$



b) أكسدة $Ni_{(s)} \longrightarrow Ni^{+2}(0.010M) + 2e^{-}$

اختزال $Sn^{+2}(1.10M) + 2e^{-} \longrightarrow Sn_{(s)}$

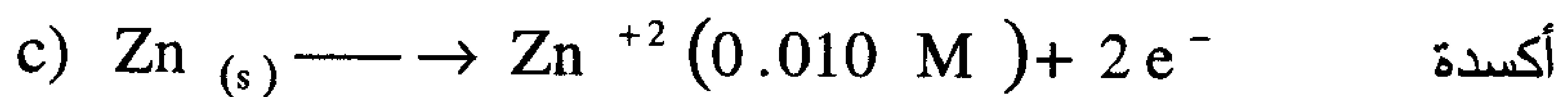
تفاعل الخلية $Ni_{(s)} + Sn^{+2}(1.10M) \rightarrow Ni^{+2}(0.010M) + Sn_{(s)}$

$$E^\circ = E^\circ_{red} - E^\circ_{oxd} = (-0.14) - (0.25) = 0.11\,V$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n}\log\frac{[Ni^{+2}]}{[Sn^{+2}]} = 0.11 - \frac{0.0592}{2}\log\left(\frac{0.010}{1.10}\right)$$

$$E = 0.11 + 0.06 = 0.17\,V$$

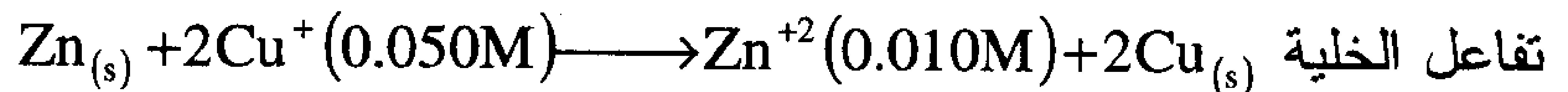
$$\Delta G = -nFE = -(2)(96500)(0.17) = -32810\,J \approx -32.81\,KJ$$



c) $Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{+2}(0.010\ M) + 2e^-$ أكسدة



$2Cu^+(0.050M) + 2e^- \longrightarrow 2Cu_{(s)}$ اختزال



$Zn_{(s)} + 2Cu^+(0.050M) \longrightarrow Zn^{+2}(0.010M) + 2Cu_{(s)}$ تفاعل الخلية

$$E^\circ = E^\circ_{red} - E^\circ_{oxd} = (0.52) - (-0.76) = 1.28\,V$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n}\log\frac{[Zn^{+2}]}{[Cu^+]^2} = 1.28 - \frac{0.0592}{2}\log\frac{(0.010)}{(0.05)^2}$$

$$E = 1.28 - 0.018 = 1.26\,V$$

$$\Delta G = -nFE = -(2)(96500)(1.26) = -243180\,J \approx -243.18\,KJ$$

25- قام طالب بقياس تركيز أيونات Cu^{+2} في عدد كبير من عينات الماء حيث كان تركيز هذه الأيونات صغيرا جدا. جهز لذلك قطبا من الفضة وغمسه في

محلول نترات الفضة ($1.00\,M\,AgNO_3$) ثم وصل نصف الخلية هذا عبر جسر ملحي مع نصف الخلية الثاني المؤلف من قطب نحاس مغموس في إحدى عينات الماء وقاس فرق الجهد فكان ($0.062\ V$) عندما كان النحاس هو المصعد . ما تركيز النحاس في هذه العينة ؟ .

الحل :

نحتاج لحساب E^{o}_{cell} أولا ومن ثم باستخدام معادلة نرنست نستطيع حساب التراكيز من علاقة K_C ، وبما أن النحاس هو المصعد فهو يتأكسد ويعني ذلك أن الفضة تختزل . أي :



$$Cu_{(s)} + 2\,Ag^{+}_{(aq)} \longrightarrow Cu^{+2}_{(aq)} + 2\,Ag_{(s)}$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.0592}{2}\log\frac{[Cu^{+2}]}{[Ag^{+}]^{2}}$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{Ag^{+}} - E^{\circ}_{Cu^{+2}} = 0.80\,V - 0.34\,V = 0.46\ \ V$$

$$\therefore\ 0.62\,V = 0.46\,V - \frac{0.0592}{2}\log\frac{[Cu^{+2}]}{[Ag^{+}]^{2}}$$

وبحل هذه المعادلة نجد :

$$\log\frac{[Cu^{+2}]}{[Ag^{+}]^{2}} = -5.4 \qquad \Rightarrow \qquad \frac{[Cu^{+2}]}{[Ag^{+}]} = 4\times10^{-6}$$

وبما أن تركيز Ag^{+} هو ($1.00\ \ M$) لذلك نجد أن :

$$[Cu^{+2}] = 4\times10^{-6}\ \ M$$

ملحوظة : يمكن بسهولة كبيرة استخدام مثل هذا الجهاز في قياس تركيز النحاس في عدد كبير من عينات الماء وبالطبع هي طريقة سهلة ورخيصة وسريعة جدا ونتائجها دقيقة .

26 – احسب جـــهد خليــة تركــيز مكونـــة مــن زوج مــن أقطـــاب الحديــد المغموسة في محلولين أحدهمــا يحتــوي علـــى $(0.001\,M Fe^{+2})$ والثـــاني $(0.001\,M\,Fe^{+2})$

$$E = -\frac{0.0592}{n}\log\frac{[M^{+n}]_{dill.}}{[M^{+n}]_{conce.}}$$

$$E = -\frac{0.0592}{2}\log\frac{(0.001)}{(0.10)} = 0.06\ \ V$$

مسائل غير محلولة في الكيمياء الكهربائية

1- كم جراما من النحاس يترسب على مهبط في خلية كهروليتية ،إذا مـــر فـــي محلولها (كبريتات النحاس) تيار شدته (2.0 A) لمدة 20 دقيقة ؟

ج : 0.781 جرام نحاس .

2- يعد الطلاء بالكهرباء تطبيقا مهما للعمليات الكهروليتية . كم دقيقة يلزم لترسيب (0.500 gm) من النيكل على جسم معدني مغموس بداخل الخلية باستخدام تيـــار شدته (3.00 A) (يختزل النيكل من 2+) ؟

ج : 9.11 دقيقة .

3- كم مولا من أيونات الهيدروكسيل (OH^-) تنتج عند المـــهبط خـــلال عمليـــة تحليل الماء كهربائيا باستخدام تيار شدته (4.00 A) لمـــدة (200 sec) . إن تفاعل المهبط هو :



$$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$$

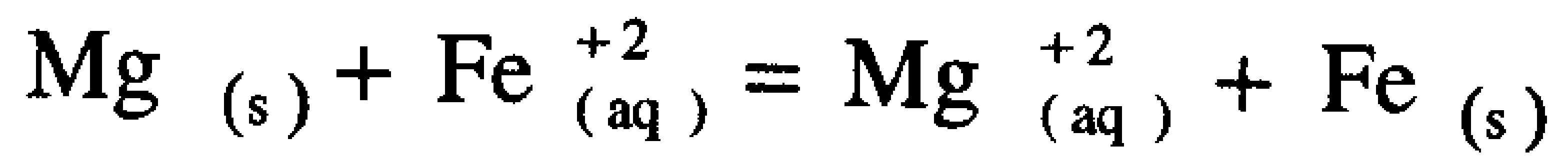
ج : 8.29×10^{-3} مول من (OH^-) .

4- آ) كم دقيقة يلزم لترسيب (3.00 gm) من الذهب من محلول كلوريد الذهـــب $AuCl_3$ باستخدام تيار شدته (10.0 A) ؟

ب) ما شدة التيار الذي يرسب نفس الكمية السابقة من الذهـــب مـــن محلـــول $AuCl_3$ إذا مر لمدة 20 دقيقة ؟

ج : آ) 7.35 min. ب) 3.67 A

5- في الخلية الجلفانية التالية يتم التفاعل بشكل تلقائي .



$$Mg_{(s)} + Fe^{+2}_{(aq)} = Mg^{+2}_{(aq)} + Fe_{(s)}$$

ويساوي جهدها القياسي (1.96 V) ، ويساوي الجهد القياسي لاختزال



Fe^{+2} إلى Fe وفق (- 0.41 V) : $Fe^{+2} + 2e^{-} \longrightarrow Fe$

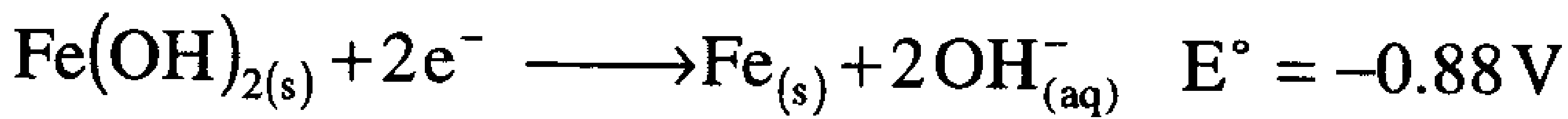
احسب جهد الاختزال القياسي للماغنسيوم .

ج : - 2.37 V

6- اكتب تفاعل الخلية الجلفانية واحسب جهدها القياسي باستخدام نصفي التفاعلين التاليين :



$$NiO_{2(s)} + 2H_2O + 2e^{-} \longrightarrow Ni(OH)_{2(s)} + 2OH^{-}_{(aq)} \quad E^{\circ} = 0.49\ V$$



$$Fe(OH)_{2(s)} + 2e^{-} \longrightarrow Fe_{(s)} + 2OH^{-}_{(aq)} \quad E^{\circ} = -0.88\ V$$

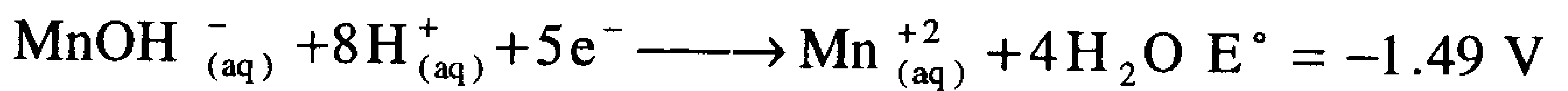
ملحوظة : إن هذه الخلية هي خلية Edison وهي قابلة للشحن وخزن الطاقة.

ج : 0 1.37 V

7- ما تفاعل الخلية التي تستخدم نصفي التفاعلين التاليين؟ وما هو جهدها القياسي ؟



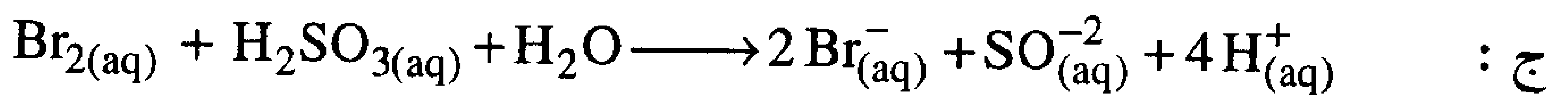
$$Cr^{+3}_{(aq)} + 3e^{-} \longrightarrow Cr_{(s)} \quad E^{\circ} = -0.74\ V$$



$$MnOH^{-}_{(aq)} + 8H^{+}_{(aq)} + 5e^{-} \longrightarrow Mn^{+2}_{(aq)} + 4H_2O \quad E^{\circ} = -1.49\ V$$

ج : 2.23 V .

8- استخدم جدول جهود الاختزال القياسية لأنصاف التفاعلات لكي تحدد التفاعل التلقائي عندما نمزج : Br^{-} , SO_4^{-2} , H_2SO_3 , Br_2 في محلول حامضي .



ج : $Br_{2(aq)} + H_2SO_{3(aq)} + H_2O \longrightarrow 2Br^{-}_{(aq)} + SO^{-2}_{(aq)} + 4H^{+}_{(aq)}$

جدول التصنيف الدوري للعناصر

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA			IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII
1 H 1.0079																	2 He 4.00260
3 Li 6.941	4 Be 9.01218											5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.0067	8 O 15.9994	9 F 18.998403	10 Ne 20.179
11 Na 22.98977	12 Mg 24.305											13 Al 26.98154	14 Si 28.0855	15 P 30.97376	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.0983	20 Ca 40.08	21 Sc 44.9559	22 Ti 47.90	23 V 50.9415	24 Cr 51.996	25 Mn 54.9380	26 Fe 55.847	27 Co 58.9332	28 Ni 58.70	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.9216	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.9059	40 Zr 91.22	41 Nb 92.9064	42 Mo 95.94	43 Tc 98	44 Ru 101.07	45 Rh 102.9055	46 Pd 106.4	47 Ag 107.868	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.9045	54 Xe 131.30
55 Cs 132.9054	56 Ba 137.33	57* La 138.9055	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9479	74 W 183.85	75 Re 186.207	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.09	79 Au 196.9665	80 Hg 200.59	81 Ti 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.9804	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (2323)	88 Ra 226.0254	89** Ac 227.0278	104 Unq (261)	105 Unp (262)	106 Unh (263)												

*	58 Ce 140.12	59 Pr 140.9077	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gb 157.25	65 Tb 158.9254	66 Dy 162.50	67 Ho 164.9304	68 Er 167.26	69 Tm 168.9342	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967
**	90 Th 232.0381	91 Pa 231.0359	92 U 238.029	93 Np 237.0482	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)

دليل المصطلحات العلمية

إنجليزي	عربي
A	
Absissa	إحداثي أفقي ــ المحور السيني
Absolute	مطلق
Absorb	يمتص
Absorption	امتصاص
Acetic Acid	حمض الخليك
Acid	حمض
Acid Strength	قوة الحمض
Action	فعل ــ تأثير
Activation energy	طاقة التنشيط
Actual	فعلي حقيقي
Actual yeild	الناتج الفعلي
Add	يضيف ــ يجمع
Adsorption	امتزاز
Agent	عامل
Alkali	قلوي
Alkali Metals	فلزات الأقلاء
Alloy	سبيكة
Alum	حجر الشب (الشبه)
Anhydrous	لا مائي
Anions	أنيونات (شقوق حمضية)
Anode	مصعد
Approximate	تقريبي ــ بالتقريب
Aqua Regia	الماء الملكي
Aqueous	مائي

تابع المصطلحات

عربي	إنجليزي
A	
الطبقة المائية	Aqueous Layer
المحلول المائي	Aqueous Solution
الضغط الجوي	Atmospheric pressure
ذرة	Atom
العدد الذري	Atomic number
الوزن الذري	Atomic weight
يجذب	Attract
متوفر (موجود)	Available
متوسط	Average
B	
محلول منظم	Buffer Solution
رابطة	Bond
منحن	Bent
معادلة موزونة	Balanced Equation
قاعدي ـ أساسي	Basic
مركبات قاعدية	Basic Compounds
شق قاعدي	Basic Radical
محلول قاعدي	Basic Solution
بطارية كهربائية	Battery
ثنائي التكافؤ	Bivalent
درجة الغليان	Boiling Point
رابطة ـ آصرة	Bond
النحاس الأصفر	Brass
سحاحة	Burette

تابع المصطلحات

إنجليزي	عربي
B	
Burner	موقد ــ مصباح
C	
Calibration	تدريج المقياس ــ معايرة
Capacity	سعة
Cathode	تهبط
Cathode	كاثود ــ مهبط
Cathode rays	أشعة مهبطية
Cations	كاتيونات
Caustic Soda	الصودا الكاوية ــ هيدروكسيد الصوديوم
Characoal	فحم نباتي
Charge	شحنة
Chemical Analysis	تحليل كيميائي
Chemical Change	تغير كيميائي
Chemical Energy	طاقة كيميائية
Chemical Equation	معادلة كيميائية
Chemical Euqilibrium	اتزان كيميائي
Chemical Formula	الصيغة الكيميائية
Chemical Kinetics	الكيمياء الحركية
Chemical Properties	خواص كيميائية
Chemical Reaction	تفاعل كيميائي
Chemicals	مواد كيميائية
Classification	تصنيف ــ ترتيب
Codensation	تكثيف
Cold	بارد ــ برودة ــ زكام

إنجليزي	عربي
C	
Collision theory	نظرية التصادم
Colloid	غروي
Colourless	عديم اللون ـ لا لون له
Combustion	احتراق
Common	عمومي ـ مشترك ـ شائع
Common Ion Effect	فعل الأيون المشترك
Complex	متراكب ـ معقد
Complex Compounds	متراكبات
Component	مركبة مكونة
Composition	تركيب
Concentrated Acid	حمض مركز
Concentration	تركيز
Conductivity	التوصيل
Constituent	مكون
Consumption	استهلاك
Contaminate	يلوث ـ يلطخ
Contamination	تلوث
Coordinate bonde	رابطة تناسقية
Corrosion	التآكل
Covalent bond	رابطة تساهمية
Crystal	بلورة
Crystalline	بلوري الشكل
Crystallization	عملية البلورة
Current	تيار

تابع المصطلحات

عربي	إنجليزي
C	
منحنى	Curve
D	
تحلل ـ تفكك	Decomposition
فقد ماء التبلور	Dehydration
ماء مقطر بطريقة التبادل الأيوني	Deionized Water
كثافة	Density
كثافة	Density
ترسيب	Deposition
ثنائي القاعدية	Dibasic
ينتشر	Diffuse
انتشار (نفاذ)	Diffusion
انتشار	Diffusion
مخفف	Dilute
يفرغ ـ يصرف	Discharge
إزاحة ـ نقل	Displacement
تفكك	Dissociation
ثابت التفكك	Dissociation Constant
طاقة تفكك	Dissociation Energy
يذيب	Dissolve
يقطر	Distil
تقطير	Distillation
ماء مقطر	Distilled Water
ثنائي التكافؤ	Divalent
قطرة	Drop

عربي	إنجليزي
D	
جاف	Dry
الجفاف	Dryness
ديناميكي	Dynamic
اتزان ديناميكي	Dynamic Equilibrium
E	
تأثير ـ مفعول	Effect
كفاءة ـ قدرة ـ فاعلية	Efficiency
تيار كهربائي	Electric Current
كهروكيميائي	Electrochemical
الكيمياء الكهربائية	Electrochemistry
مسرى	Electrode
قطب	Electrode
خلايا التحليل الكهركيميائي	Electrolysis Cells
الكتروليت	Electrolyte
محاليل كهرليتية	Electrolytes Solution
سالب التكهرب	Electronegative
التوزيع الالكتروني	Electronic Configuration
موجب التكهرب	Electropositive
عنصر (فلز)	Element
عنصر	Element
نقطة النهاية	End – Point
ماص للحرارة	Endothermic
مصادر الطاقة	Energy Sources
معادلة	Equation

تابع المصطلحات

إنجليزي	عربي
E	
Equilibrium	إتزان
Equivalent Point	نقطة التعادل
Equivalent Weight	وزن مكافئ
Evaporate	يتبخر ـ يحول إلى بخار
Evaporation	تبخير
Evolve	يخرج ـ يتصاعد
Evolved Gases	الغازات المتصاعدة
Excess	زيادة ـ إفراط
Excess Reagent	مادة زائدة
Exothermic	ناشر (طارد) للحرارة
Extraction	تلخيص ـ استخلاص
F	
Factor	عامل ـ معامل
Ferric Alum	الشب الحديدي
Flame	لهب
Formation	تكوين
Formula Weight	وزن الصيغة
Fractional Abondance	الوفرة الجزئية
Free	حر ـ طليق
Fusion	إنصهار
Fusion Temperature	درجة الإنصهار
G	
Galvanic Cell	خلية جلفانية
Gas	غاز

تابع المصطلحات

إنجليزي	عربي
G	
Gas Constant	الثابت العام للغازات
Gaseous Mixture	مخلوط غازي
Gelatinous	هلامي ــ جيلاتيني
Glacial	ثلجي
Glacial Acetic Acid	حمض الخليك الثلجي
Gram Mole	جرام جزيئي
Gravimetric Analysis	تحليل قياس وزني
H	
Half – Cell	نصف الخلية
Halogens	هالوجيات
Hardness of Water	عسر ماء
Heat	الحرارة
Heat Capacity	السعة الحرارية
Heat of Fusion	حرارة الإنصهار
Heat of Sublimation	حرارة التصعيد
Heat of Vaporization	حرارة التبخر
Heterogeneous Mixture	خليط غير متجانس
Hexagonal	ذو ستة أضلاع وزوايا
Hexavalent	سداسي التكافؤ
Homogeneous	متجانس
Homogeneous Mixture	خليط متجانس
Hydgrogen Bond	رابطة هيدروجينية
Hydrate	هيدرات مائية
Hydrated Salt	ملح مائي

تابع المصطلحات

عربي	إنجليزي
H	
هيدروكربونات	Hydrocarbons
حمض الهيدروكلوريك	Hydrochloric Acid
التميؤ	Hydrolysis
مجموعة الهيدروكسيد	Hydroxyl Group
I	
غاز مثالي	Ideal Gas
يتعرف على ــ يكشف عن	Identify
ايقاد ــ اشعال	Ignition
يغمر ــ يغمس	Immerse
عديم الإمتزاج	Immiscible
شوائب	Impurities
غير مضبوط ــ خاطئ	Inaccurate
غير صحيح ــ خطأ	Incorrect
دليل	Indicator
خامل ــ ساكن	Inert
غير عضوي	Inorganic
لا يذوب	Insoluble
عدد صحيح	Integer
تداخل	Interference
داخلي	Internal
مقدمة ــ تقديم	Introduction
يحتوي ــ يتضمن	Involve
أيون	Ion
أيوني	Ionic

تابع المصطلحات

عربي	إنجليزي
I	
رابطة أيونية	Ionic Bond
معادلة أيونية	Ionic Equation
الإتزان الأيوني	Ionic Equilibria
القوة الأيونية	Ionic Strength
قابل للتأين	Ionizable
تأين	Ionization
ثابت تأين	Ionization Constant
تفاعل غير انعكاسي	Irreversilbe Reaction
النظائر	Isotopes
L	
كامن	Latent
الحرارة الكامنة	Latent Heat of Vaporization
قانون	Law
قانون الإتزان الكيميائي	Law of Chemical Equilirum
قانون بقاء الطاقة	Law of Conservation of Energy
قانون بقاء المادة	Law of conservation of mass
قانون بقاء الكتلة	Law of Conservation of Mass
قانون النسب الثابتة	Law of definite proportions
قانون فعل الكتلة	Law of Mass Action
قانون النسب المتضاعفة	Law of multipe proportion
قانون النسب المتبادلة	Law of Reciproiod Proportion
طبقة	Layer
رصاص	Lead

إنجليزي	عربي
L	
Length	المطول
Length	طول
Lewis Structure	بنية لويس
Liberate	يحرر ــ يطلق
Liberation	تحرير ــ انبعاث
Lime Water	ماء الجير
Limestone	حجر جيري
Limit	حد
Limiting	محدد
Limiting Reagent	الكاشف المحدد
Limiting veageut	مادة محددة
Linear	خطي
Liquid	سائل
M	
Macro Scale	نطاق واسع
Manual	يدوي ــ كتاب صغير يحمل في اليد
Mark	علامة ــ إشارة ــ تدريج
Mass	الكتلة
Mass Sprctrometer	مطياف الكتلة
Matter	المادة
Matter	مادة ــ جوهر
Maximum	نهاية عظمى
Mean	متوسط
Meaningless	لا معنى له ــ بلا معنى

تابع المصطلحات

عربي	إنجليزي
M	
يقيس ــ يعير ــ قياس ــ معيار	Measure
حجم مقاس ــ حجم مكيل	Measured Volume
قياس	Measurement
دليل معايرة أيونات الفلز	Metal Ion Indicator
معدني ــ فلزي	Metallic
الأحماض المعدنية	Mineral Acids
نهاية صغرى	Minimum
يمتزج ــ قابل للامتزاج	Miscible
الخليط	Mixture
مخلوط	Mixture
رطوبة	Moisture
تركيز مولاي	Molal Concentration
محلول 1 مولال	Molal Solution
درجة التركيز	Molality
تركيز مولاري	Molar Concentration
السعة الحرارية المولية	Molar heat capacity
محلول 1 مولار	Molar Solution
درجة التركيز الجزيئية بالحجم للمحلول	Molarity
مول (جزيئة غرامية)	Mole
الكسر الجزيئي	Mole Fraction
الصيغة الجزيئية	Molecular Formula
جزيئة	Molecule
جزيئات	Molecules
الوفرة الطبيعية	Natural Abundance

إنجليزي	عربي
N	
Negative	سالب
Negative Charge	شحنة سالبة
Neutral	متعادل
Neutralization	عملية التعادل
Neutron	نترون
Nomenclature	تسمية ــ وضع الأسم لشيء
Non – Electrolyte	غير الكتروليت
Nonpolar	غير قطبي
Normal	عادي ــ عياري
Normal Solution	محلول عياري
Normality	عيارية
Normality	العيارية
Numerator	البسط في الكسر
O	
Observation	مشاهدة
Order	نظام ــ ترتيب
Organic	عضوي
Organic Acid	حمض عضوي
Oxidation Number	عدد التأكسد
Oxidizing Agent	عامل مؤكسد
P	
Partial	جزئي
Partial Ionization	تأين جزئي
Partial Pressure	ضغط جزئي

تابع المصطلحات

عربي	إنجليزي
P	
التركيب المئوي	Percentage Composition
دوري ـــ متعاقب	Periodic
الجدول الدوري	Periodic Table
تحضير ـــ تجهيز ـــ مستحضر	Perparation
الرقم الهيدروجيني ـــ الأس الهيدروجيني	PH
مدى الرقم الهيدروجيني	PH Range
صفات فيزيائية	Physical Properties
يرسم ـــ يخطط ـــ رسم تخطيطي	Plot
سم	Poison
سام ـــ قاتل	Poisonous
قطبي	Polar
استقطاب	Polarization
قطب	Pole
متعدد الأشكال	Polymorphic
موجب	Positive
شحنة موجبة	Positive Charge
قطب موجب	Positive Pole
جهد	Potential
فرق جهد	Potential Difference
طرق قياس الجهد	Potentiometric Methods
كيمياء عملية	Practical Chemistry
راسب	Precipitate
ترسيب	Precipitation
تفاعل ترسيب	Precipitation Reaction

إنجليزي	عربي
P	
Precise	محكم ـــ مضبوط
Predict	يتنبأ ـــ يتكهن
Presence	وجود ـــ حضور
Pressure	ضغط
Primary Standard	مادة قياسية أولية
Principle	مبدأ ـــ قاعدة
Probability	احتمال
Procedure	طريقة العمل ـــ اجراءات
Properties	صفات ـــ خواص
Proportional	يتناسب مع ـــ متناسب
Proton	بروتون
Purification	تنقية
Pyramidal	هرمي
Q	
Quadratic Equation	معادلة تربيعية
Quadrivalent	رباعي التكافؤ
Qualitative	كيفي ـــ وصفي
Qualitative Analysis	تحليل كيفي
Quantitative Analysis	تحليل كمي
Quantity	كمية ـــ مقدار
Quarter	ربع
Quiz	اختبار قصير

إنجليزي	عربي
R	
Radiations	إشعاعات
Radical	شق
Radioactive	نشط إشعاعياً
Radioactivity	النشاط الإشعاعي
Range	مدى ـــ مجال
Rare Earths	العناصر الأرضية النادرة
Rate	معدل
Rate Laws	قوانين السرعة
Rate of Diffusion	معدل الإنتشار
Rate of Reaction	سرعة التفاعل
Raw Materials	مواد خام
Reactant	مادة متفاعلة
Reaction Mechanism	آلية التفاعل
Reactor	مفاعل
Reagent	كاشف
Redox Reaction	تفاعل تأكسد واختزال
Reducing Agent	عامل مختزل
Reduction	اختزال
References	مرجع ـــ شاهد
Relative Density	كثافة نسبية
Relative error	خطأ نسبي
Reliable	يعتمد عليه ـــ يوثق به
Replace	يحل محل ـــ يستبدل

إنجليزي	عربي
R	
Replacement	تعويض ــ احلال ــ استبدال
Report	تقرير
Reprecipitate	يترسب ثانية
Residue	باق ــ متخلف
Resistant	مقاوم
Resonance	رنين
Result	نتيجة
Reversible	قابل للإنعكاس ــ إنعكاسي
Reversible Reaction	تفاعل إنعكاسي ــ إتزان
Rust	صدأ
S	
Salt Bridge	جسر ملحي
Saturated	مشبع
Saturated Solution	محلول مشبع
Scale	تدريج ــ مقياس رسم
Second – order of Reaction	تفاعل من المرتبة الثانية
Sensitive	حساس
Sensitivity	حساسية
Separation	فصل
Solid	جامد ــ صلب
Solubility	الذوبانية
Solubility Product	حاصل الإذابة
Soluble	قابل للذوبان ــ يذوب
Solute	مذاب

عربي	إنجليزي
S	
محلول	Solution
مذيب	Solvent
شحيح الذوبان	Sparingly Soluble
نوعي ــ خاص	Specific
الوزن النوعي	Specific Weight
مواصفات ــ شروط	Specifications
علم التحليل الطيفي	Spectroscopy
فجائي	Spontaneous
ثبات	Stability
ثابت التكوين	Stability Constant
ثابت	Stable
قياسي	Standard
محلول قياسي	Standard Solution
معايرة ــ تقنين	Standardization
معادلة مضبوطة	Stoichiometric Equations
الانضباطية ــ الاتحاد بالمعادلات	Stoichiometry
قوة الحمض	Strength of Acid
حمض قوي	Strong Acid
قاعدة قوية	Strong Base
الكتروليت قوي	Strong Electrolyte
بناء ــ تركيب	Structure
تركيب الذرة	Structure of Atom
بنية الجزيئات	Structure of The Molecules
أقل من الذرة (أجزاء الذرة)	Subatomic

تابع المصطلحات :

إنجليزي	عربي
S	
Substance	مادة
Substitution	تعويض ــ إستبدال
Superconductivity	التوصيل الجيد
Superheated Steam	بخار ماء
Supersaturation	فوق التشبع
Surface	سطح
Surface tension	توتر سطحي
Surrounding	وسط محيط
Symbol	علامة ــ رمز
System	نظام
Systematic	منسق ــ منظم
T	
Table	جدول ــ منضدة
Technique	تكنيك ــ أسلوب العمل التقني
Temperature	درجة حرارة
Temporary	مؤقت
Tension	توتر ــ شد
Test	اختبار ــ فحص ــ تجربة
Tetra	سابقة معناها أربعة
Tetrahedral	رباعي الجوانب أو السطوح
Tetrahedron	شكل رباعي السطوح
Tetravalent	رباعي التكافؤ
Theoretical Yeild	الناتج النظري
Thermal	يختص بالحرارة ــ حار ــ ساخن

تابع المصطلحات :

عربي		إنجليزي
	T	
الكيمياء الحرارية		Thermochemistry
الديناميكا الحرارية ثرموديناميكا		Thermodynamics
ميزان حرارة		Thermometer
المحلول المعروف القوة في المعايرة		Titrant
معايرة		Titration
التحليل بالمعايرة		Titrimetric Analysis
	U	
وحدة		Unit
أحادي التكافؤ		Univalent
غير متفاعل		Unreacted
غير مشبع		Unsaturated
	V	
الكترونات التكافؤ		Valence electrons
قوي ــ شديد		Vigorous
متطاير		Volatile
حجم		Volume
التحليل الحجمي		Volumetric Analysis
	W	
يسخن ــ يدفئ ــ دافئ		Warm
ماء التبلور		Water of Crystallization
ضعيف		Weak
وزن		Weight
يبلل ــ يرطب ــ مبتل		Wet
محصول ــ ناتج ــ إنتاجية		Yield

المراجع العلمية

1- Fundametals of chemistry ; James E.Brady , John R .Holum , third edition (John Wiley &sons) (1988) .

2- Fundamentals of chemistry ; Brady / Holum , second edition (John wiley & sons .Inc. (1984) .

3- General college chemistry; by Charles W .Keenan , Donald C. kleinfelter and Jesse H .Wood ; sixth Edition (Row , publishers Inc . New york (1980)

4- General Chemistry, principles and structure; James E .Brady and Gerard E. Humiston ; (John Wiley & sons) (1986) .



Fundamentals of General Chemistry

هذا الكتاب

يخدم السادة المهتمين في تعليم وكسب المهارة العلمية المدعمة بالأساس النظري في مجال الكيمياء العامة .

ويهم طلاب السنة الجامعية الأولى في مختلف الكليات والأقسام (الهندسية بفروعها ، كافة العلوم ، الطب البشري ، الصيدلة ، الطب البيطري ،الزراعة) ، ويشمل الكتاب أربعة عشر فصلاً شملت : مفاهيم أساسية - المعادلة الكيميائية والحساب الكيميائي- بنية الذرة - النظرية الإلكترونية الحديثة - بنية المركب الكيميائي (نظرية الروابط) - تفاعلات الأكسدة والاختزال - الأحماض والقواعد- المحاليل - الغازات - الكيمياء الحرارية والديناميكا الحرارية -الكيمياء الحركية - الاتزان الكيميائي - الاتزان الأيوني - الكيمياء الكهربائية .

وقد اشتمل الكتاب 370 مسألة محلوله و240 مسألة غير محلولة مدعمة بأجوبتها بالإضافة إلى الجداول اللازمة والرسومات الضرورية .